

CONSTANTIN RABEGA

MARIA RABEGA

CHIMIE GENERALĂ

EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ
BUCUREȘTI 1975

MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI ÎNVĂȚĂMÎNTULUI


CONSTANTIN RABEGA

Prof. dr. doc. șt.

MARIA RABEGA

Lector dr.

CHIMIE GENERALĂ



EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ
BUCUREȘTI

Redactor : ANA GHEORGHIU
Tehnoredactor: ILINCA PROSAN
Grafician : NICOLAE SÎRBU

CUVÎNT ÎNAINTE

Tovarăşul Nicolae Ceauşescu, secretarul general al Partidului Comunist Român, preşedintele Republicii Socialiste România, în cuvîntarea de salut la cel de-al 39-lea congres de chimie industrială „Chimie şi progres” care s-a desfăşurat la Bucureşti între 7—11 septembrie 1970, spunea : „...Chimia—această ramură modernă a activităţii ştiinţifice—pe lângă însemnătatea sa deosebită pentru aprofundarea cercetării fundamentale, a cunoaşterii teoretice, are un rol de prim rang în perfecţionarea forţelor de producţie şi accelerarea progresului tehnic în industrie, agricultură şi alte domenii de activitate, în sporirea şi diversificarea creaţiei de bunuri materiale necesare societăţii”¹.

După cum s-a subliniat şi la Congresul al X-lea al partidului, industria chimică va avea din nou cel mai înalt ritm de dezvoltare, prevăzîndu-se pentru 1975 o producţie de 2,3 ori mai mare decît în 1970.

În 1970 producţia industriei chimice a fost de 92 ori mai mare decît în 1938 — considerat drept unul dintre anii cei mai prosperi ai României din perioada premergătoare celui de-al II-lea război mondial — în anii 1950—1970 ponderea industriei chimice dezvoltîndu-se de peste 40 ori.

Directivele Congresului al XI-lea al partidului nostru relevă faptul că problema actuală este reprezentată de dezvoltarea prioritară a acelor industrii, care sînt purtătoare ale progresului tehnic şi asigură valorificarea superioară a resurselor materiale ale ţării. Drept urmare, chimia şi construcţiile de maşini vor cunoaşte ritmuri mai rapide de creştere, ajungînd ca în 1980 să însumeze aproape jumătate din producţia industrială a ţării.

Cercetarea ştiinţifică fundamentală şi aplicată, efectuată în domeniul chimiei, a cunoscut în ultimele decenii o dezvoltare nemaiîntîlnită. Astfel, pînă în 1974 numărul compuşilor chimici era în jur de 3 000 000, dintre care aproape 4/5 sînt substanţe organice şi restul substanţe anorganice. Chimiştii din lumea întreagă sintetizează în medie circa 500 combinaţii chimice noi în 24 ore, astfel încît se poate spune fără exagerare că numărul compuşilor chimici este practic nelimitat.

² Ceauşescu, Nicolae, *România pe drumul construirii societăţii socialiste multilateral dezvoltate*, 5, Editura politică, Bucureşti, 1971, p. 85.

Chimia are implicații tot mai semnificative și în dezvoltarea altor ramuri industriale, începând cu industria constructoare de mașini și sfârșind cu industria bunurilor de consum.

Chimia este strâns legată și de unele dintre științele naturii ca, de exemplu, fizica, biologia și geologia, legăturile ei cu astfel de științe concretizându-se în științele limitrofe: chimia fizică, biochimia, geochimia și biogeochimia.

Manualul de Chimie generală, elaborat de noi, conform programei analitice și axat pe principiile pedagogiei actuale, cuprinde trei părți:

— partea generală, introductivă, intitulată chimie fizică, în care sînt prezentate noțiunile fundamentale privind structura și proprietățile atomilor, moleculelor și ionilor;

— partea a doua referitoare la structura și proprietățile principalilor componenți anorganici ai materiei vii, al căror rol este determinant în metabolismul hidromineral al vieșuitoarelor;

— partea a treia care cuprinde principalii componenți organici ai materiei vii, frecvent întîlniți în organismele tuturor vieșuitoarelor.

Avîndu-se în vedere faptul că prin conținutul său manualul de față reprezintă o sinteză a noțiunilor de bază privind esența fenomenelor chimice, nădăjdим că se va bucura de o largă audiență în rîndul cititorilor cărora progresele efectuate în chimie nu le sînt indiferente.

Cartea de față se adresează studenților din facultățile cu profil biologic și medical, candidaților care se pregătesc în vederea concursului de admitere la facultățile de biologie ale universităților, la facultățile institutelor medico-farmaceutice și ale institutelor agronomice, precum și în învățămîntul postliceal. Această lucrare se adresează deopotrivă elevilor claselor speciale de chimie, cît și celor care activează în cercurile de chimie din licee, precum și cadrelor didactice care predau chimia în școala generală și licee.

Nădăjdим că manualul de Chimie generală elaborat de noi își va atinge scopul pentru care a fost scris, rugăm pe această cale pe cei care se vor strădui să-l cerceteze, să ne transmită sugestii, mulțumindu-le anticipat pentru contribuția lor valoroasă la apariția în condiții superioare a unor ediții viitoare.

AUTORII

<i>Cuvînt înainte</i>	3
<i>Cuprins</i>	5

PARTEA ÎNȚI

CHIMIE FIZICĂ

1. NOȚIUNI FUNDAMENTALE . . . 9

1.1. Substanțe	9
1.1.1. Elemente	9
1.1.2. Combinații chimice	13
1.2. Amestecuri	14
1.2.1. Sisteme omogene	15
1.2.2. Sisteme eterogene	18
1.3. Fenomene fizice și fenomene chimice	23
1.3.1. Fenomene fizice	24
1.3.2. Fenomene chimice	24
1.4. Obiectul chimiei	41
1.4.1. Ramurile chimiei	42
1.4.2. Teoria atomo-moleculară și legile combinațiilor chimice	44

2. STOECHIOMETRIA 66

3. STRUCTURA ATOMILOR . . . 72

3.1. Modelul atomic al lui E. Rutherford	74
3.1.1. Spectre atomice	75
3.2. Modelul atomic al lui N. Bohr	86
3.3. Modelul atomic Bohr-Sommerfeld	89
3.4. Noțiuni sumare despre mecanica ondulatorie	94
3.4.1. Ecuația de undă a lui E. Schrödinger	95

3.5. Principiul nedeterminării al lui W. Heisenberg	98
3.6. Configurația electronică a atomilor	99
3.7. Structura nucleului atomic	107
3.7.1. Radioactivitate	109
3.7.2. Fisiune și fuziune nucleară	123
3.7.3. Utilizarea radioizotopilor	125

4. SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR 126

4.1. Variația valenței elementelor și a caracterului lor electrochimic în funcție de poziția lor în sistemul periodic	128
4.1.1. Valența	128
4.1.2. Caracterul electrochimic	129
4.1.3. Proprietăți fizice	130

5. STRUCTURA MOLECULELOR . . . 138

5.1. Legături chimice	138
5.1.1. Legătura ionică	138
5.1.2. Legătura covalentă	139
5.1.3. Legătura coordinativă	155
5.1.4. Legătura de hidrogen	158
5.1.5. Legătura prin forțe van der Waals	160
5.1.6. Legătura metalică	160

6. STĂRI DE AGREGARE 161

6.1. Starea solidă	161
6.1.1. Rețele cristaline	164
6.2. Starea mezomorfă	169
6.2.1. Cristale lichide	170
6.3. Starea lichidă	171
6.3.1. Mișcarea browniană	171

6.4. Starea gazoasă	172	10.2.17. Emulsii	243
6.4.1. Legile gazelor în stare perfectă	172	10.2.18. Spume	245
6.4.2. Gaze în stare reală	179	10.2.19. Aerosoli	246
6.5. Plasma	182	10.2.20. Soli solizi (soluții solide)	247
7. NOȚIUNI DE CINETICĂ CHIMICĂ	182	10.2.21. Sisteme semicoidale	247
7.1. Legea acțiunii maselor	183	11. TEORII REFERITOARE LA	
7.2. Viteza de reacție	184	ELECTROLIȚI	247
7.2.1. Factori care determină viteza de reacție	186	11.1. Ionizarea acizilor și a bazelor	
8. NOȚIUNI DE TERMODINAMICĂ		slabe	248
CHIMICĂ	192	11.1.1. Ionizarea acizilor	248
8.1. Disociația termică	192	11.1.2. Ionizarea bazelor slabe	251
8.2. Energia internă și entalpia	195	11.2. Teoria transferului de protoni	253
8.3. Legea lui Hess	196	11.3. Acizii Lewis	254
9. NOȚIUNI DE ELECTROCHIMIE	196	11.4. Neutralizare	255
9.1. Teoria disociației electrolitice	196	11.4.1. Curbe de neutralizare	255
9.1.1. Legea diluării	199	11.5. Concentrația ionilor de hidrogen	256
9.2. Teoria lui P. Debye și E. Hückel	200	11.6. Indicatori	258
9.3. Electroliza	201	11.6.1. Indicatori de culoare	258
9.3.1. Aplicații ale electrolizei	204	11.6.2. Indicatori de fluorescență	262
10. SOLUȚII	205	11.6.3. Indicatori de adsorbție	263
10.1. Soluții moleculare (propriu-zise)	205	11.6.4. Indicatori turbidimetrici	263
10.1.1. Amestecuri răcitoare	205	11.7. Soluții tampon	264
10.1.2. Solubilitate	206	11.8. Hidroliza sărurilor	265
10.2. Sisteme, coloidale	220	11.8.1. Hidroliza sării unui acid slab	
10.2.1. Metode de obținere a liofilor	221	cu o bază tare	266
10.2.2. Metode de purificare a solilor și a compușilor macromoleculari	223	11.8.2. Hidroliza sării unui acid tare	
10.2.3. Proprietățile sistemelor coloidale	223	cu o bază slabă	267
10.2.4. Fenomene de suprafață	229	11.8.3. Hidroliza sării unui acid slab	
10.2.5. Coagularea solilor liofobi	233	cu o bază slabă	268
10.2.6. Soli liofili	234	12. PROBLEME RECAPITULATIVE	270
10.2.7. Imbibiție	235		
10.2.8. Apa liberă și apa legată	236		
10.2.9. Colozii electrolitici	236		
10.2.10. Teoria lui F. Donnan asupra echilibrului de membrană	237		
10.2.11. Geluri	240		
10.2.12. Tixotropie	240		
10.2.13. Coacervare și coacervate	240		
10.2.14. Sinereza	242		
10.2.15. Acțiunea protectoare a solilor liofili	242		
10.2.16. Suspensii	243		
		PARTEA A DOUA	
		COMPONENTI ANORGANICI	
		AI MATERIEI VII	
		13. APA ȘI IONII MINERALI	274
		13.1. Compoziția elementară a organismelor vii	274
		13.1.1. Rolul halogenilor în organism	277
		13.1.2. Rolul oxigenului și sulfului în organism	282
		13.1.3. Circuitul azotului în natură	283
		13.1.4. Rolul fosforului în organism	284
		13.1.5. Rolul carbonului, siliciului și borului în organism	287
		13.1.6. Rolul sodiului și potasiului în organism	289

13.1.7. Rolul magneziului și calciului în organism	291
13.1.8. Toxicitatea plumbului	294
13.1.9. Rolul cuprului în organism	294
13.1.10. Rolul zincului în organism	296
13.1.11. Toxicitatea mercurului	296
13.1.12. Rolul manganului în organism	297
13.1.13. Rolul fierului în organism	297
13.1.14. Rolul cobaltului în organism	298

PARTEA A TREIA

COMPONENTI ORGANICI AI MATERIEI VII

14. NOȚIUNI FUNDAMENTALE DE CHIMIE ORGANICĂ.

15. PETROLUL BRUT ȘI HIDRO- CARBURILE.

15.1. Terpenoide	317
15.1.1. Cauciucul.	320
15.1.1.1. Cauciucul natural	325
15.1.1.2. Cauciucuri sintetice	323
15.1.2. Carotenolzi	324
15.1.3. Steroizi	331

16. COMPUȘI HIDROXILICI.

16.1. Alcooli	348
16.2. Enoli.	352
16.3. Fenoli	352
16.3.1. Fenoli monohidroxilici	353
16.3.2. Fenoli polihidroxilici.	355

17. ETERI.

17.1. Tioeteri (sulfuri).	359
-----------------------------------	-----

18. ALDEHIDE ȘI CETONE.

19. ACIZI CARBOXILICI.

19.1. Rezonanța ionului de carboxilat.	372
19.2. Acizi monocarboxilici	373
19.3. Acizi dicarboxilici.	374

20. HIDROXIACIZI

20.1. Acizi alcoolici.	375
20.1.1. Lactone	378
20.2. Acizi fenolici	379

21. DERIVAȚI FUNCȚIONALI AI ACIZILOR CARBOXILICI ȘI AI ACIDULUI CARBONIC

21.1. Halogenuri ale acizilor carboxilici	380
21.2. Anhidride acide	381
21.3. Derivați funcționali ai acidului carbonic	382
21.3.1. Halogenuri și esteri ai aci- dului carbonic.	382
21.3.2. Esteri ai acidului carbonic.	383
21.3.3. Amide ale acidului carbonic	384
21.4. Esteri ai acizilor carboxilici	385
21.4.1. Gliceride	386
21.4.2. Săpunuri.	387

22. AMINE.

23. AMIDE ȘI NITRILI

23.1. Amide	391
23.1.1. Rezonanța grupării amidice	392
23.1.2. Fibre (rășini) poliamidice	393
23.2. Nitrili	393
23.2.1. Izonitrili	395

24. AMINOALCOOLI, AMINOFENOLI ȘI AMINOACIZI.

24.1. Aminoalcooli	395
24.2. Aminofenoli.	396
24.3. Aminoacizi	398

25. PROTIDE

25.1. Peptide	406
25.2. Proteide	407
25.2.1. Structura proteinelor	408

26. GLUCIDE

26.1. Monozaharide	412
26.2. Polizaharide	414

27. LIPIDE ȘI VITAMINE

27.1. Lipide	415
27.2. Vitamine	417

Bibliografie

Indice alfabetic

1

NOȚIUNI FUNDAMENTALE

1.1. SUBSTANȚE

Metalele, nemetalele, semimetalele, gazele monoatomice, oxizii, acizii, bazele și sărurile care se studiază în chimia anorganică, precum și combinațiile carbonului, cercetate în chimia organică, sînt exemple de *substanțe*.

O substanță pură este o specie materială definită care, în anumite condiții, manifestă aceleași proprietăți fizice și chimice în toată masa sa, exprimate prin valori invariabile numite constante fizice și respectiv chimice. Potrivit acestei definiții particulele componente ale unei substanțe pure sînt identice. De exemplu, moleculele diclorului Cl_2 sînt identice între ele, atomii sodiului sînt identici între ei ș. a. m. d.

Dihidrogenul este alcătuit din molecule diatomice H_2 , în care atomii au același număr atomic $Z = 1$, dioxigenul din molecule diatomice O_2 în care atomii au același $Z = 8$ și sodiul din atomi cu același $Z = 11$. Dihidrogenul, dioxigenul și sodiul se numesc *elemente chimice*.

Un element chimic este o substanță în care atomii au același număr atomic Z .

Oxidul de dihidrogen, H_2O , acidul clorhidric, HCl , hidroxidul de sodiu, NaOH , clorura de sodiu, NaCl , glucoza, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, ureea, $\text{OC}(\text{NH}_2)_2$, glicocolul, $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$, sînt exemple de *combinații chimice*.

O combinație chimică este o substanță alcătuită din cel puțin două elemente chimice.

Prin urmare, substanțele sînt de două feluri: elemente chimice și combinații chimice.

1.1.1. ELEMENTE

Pînă în luna iunie 1974 se cunoșteau 105 elemente chimice, dintre care 90 se află în natură, ca atare sau sub formă de compuși, iar tehnețiul cu $Z = 43$, prometiul cu $Z = 61$, astatinul cu $Z = 85$ și transuranienele cu $Z = 93-105$ se obțin în cursul unor *reacții nucleare*. De exemplu,

fizicianul atomist american Albert Ghiorso a obținut în 1970 prin bombardarea unei ținte de *californiu* cu nuclee de azot transuranianul cu $Z = 105$, cărui i s-a atribuit numele de *hahnium*, Hn, în onoarea fizicianului german Otto Hahn care a descoperit *fiziunea nucleară* în colaborare cu compatriotul său, fizicianul atomist Fritz Strassmann.

Transuranianul cu $Z = 106$ a fost obținut prin *sinteză nucleară* la *Institutul unificat de cercetări nucleare* de la Dubna (U.R.S.S.) în iulie 1974 de un grup de fizicieni atomiști sub conducerea academicianului G. N. Flerov. Această sinteză a fost realizată prin bombardarea unor nuclee atomice de plumb cu ioni de ^{24}Cr . Cu acest prilej se formează nuclee ale transuranianului cu $Z = 106$ care însă fiind foarte instabile, se descompun în nuclee atomice mai simple într-un interval de timp mai mic decât 10^{-25} s. Numele noului element transuranian n-a fost definitivat încă.

Cele mai multe elemente chimice sînt amestecuri de atomi cu același număr atomic Z și mase atomice A diferite. De exemplu, dihidrogenul este format din atomi cu același $Z = 1$ și mase atomice A diferite, în cifre rotunjite 1 și 2, în raportul 1 : 5 500, adică din 5 501 atomi 5 500 au $A = 1$ și unul are $A = 2$; dioxidul este alcătuit din atomi cu același $Z = 8$ și mase atomice A diferite, în cifre rotunjite, 16, 17 și 18, în proporție de 3 150 : 1 : 5; dielul este format din atomi cu același $Z = 17$ și mase atomice A diferite, în cifre rotunjite 35 și 37, în raportul: 3 : 1, adică 75% din atomi au $A = 35$ și 25% au $A = 37$.

Specii de atomi ai unui element chimic cu același număr atomic Z și mase atomice A diferite se numesc izotopi (gr. *isos*, același + gr. *topos*, loc).

Atomii izotopilor aceluiasi element, avînd același Z , manifestă proprietăți aproape identice, deosebindu-se între ei doar prin numărul neutronilor din nucleul atomic. De exemplu, în timp ce nucleul atomic al izotopului ușor al hidrogenului ^1H numit și *protiu* este însuși protonul, nucleul atomic al izotopului greu al hidrogenului ^2H sau ^2D numit și *deuteriu* sau diplogen este alcătuit dintr-un proton și un neutron și se numește *deuteron* (deuton). Există și un izotop radioactiv al hidrogenului cu $A = 3$, reprezentat prin simbolul ^3H sau ^3T , cunoscut sub numele de *hidrogen supragreu* (tritium), obținut pe cale artificială, al cărui nucleu atomic este alcătuit dintr-un proton și doi neutroni și se numește *triton*.

Dintre cele 90 elemente chimice, existente în natură, 69 sînt amestecuri (pleiade) de izotopi stabili. Celelalte 21 elemente fără izotopi stabili se numesc elemente *unitare*: Na, Cs, Be, Al, P, As, Bi, F, I, Au, Sc, Y, Pr, Nd, Tb, Ho, Tm, Ta, Mn, Os și Rh. Pînă în 1974 se cunoșteau aproape 1 200 izotopi, dintre care aproape 300 (1/4) sînt *stabili* și aproape 900 (3/4) *instabili* (radioactivi).

Atomii unor izotopi ca, de exemplu, ai argonului, potasiului și calciului au aceeași masă atomică $A = 40$: ^{40}Ar , ^{40}K și ^{40}Ca , din care cauză se numesc *izobari* (gr. *isos*, același + gr. *baros*, greutate).

Elementele chimice sînt reprezentate scriptic prin *simbolurile*, introduse pentru prima oară de chimistul și mineralogul suedez J a k o b J ö n s B e r z e l i u s. Simbolul chimic are atît o semnificație *calitativă* reprezentînd felul elementului cît și una *cantitativă* reprezentînd un atom-gram din elementul respectiv. De exemplu, simbolurile Li, Be, B, C, N, O, F și Ne reprezintă calitativ elementele din perioada 2 a sistemului periodic,

iar cantitativ cite un atom-gram din fiecare element în parte, adică, în cifre rotunjite, 7g Li, 9g Be, 11 gB, 12 g C, 14 g N, 16 g O, 19 g F și 20 g Ne.

Tabela 1

*Clarkurile celor mai răspândite elemente
din scoarța terestră*

Elementul	%	Elementul	%
Oxygen	49,13	Mangan	0,100
Siliciu	26,00	Fluor	0,080
Aluminiu	7,45	Stronțiu	0,075
Fier	4,20	Bariu	0,050
Calciu	3,25	Azot	0,040
Sodiu	2,40	Crom	0,030
Magneziu	2,35	Zirconiu	0,025
Potasiu	2,35	Nichel	0,020
Hidrogen	1,00	Vanadiu	0,020
Titan	0,61	Zinc	0,020
Carbon	0,35	Bor	0,010
Clor	0,20	Cupru	0,010
Fosfor	0,12	Staniu	0,008
Sulf	0,10	Uranu	0,007

Compoziția medie a scoarței terestre a fost determinată de geochimistul american Frank Clarke, iar geochimistul sovietic Aleksandr Evghenievici Fersman a denumit *clark* conținutul mediu al fiecărui element din scoarța terestră, exprimat în procente, în onoarea lui F. Clarke. În tabela 1 se află *clarkurile* celor mai răspândite elemente din scoarța Pământului (atmosfera, hidrosfera, biosfera și litosfera) până la adâncimea de 16 km sub nivelul mării. În timp ce primele zece elemente, de la O la Ti inclusiv, reprezintă 99,29 % din masa scoarței terestre, celelalte 80 elemente din natură formează abia 0,71 %. Proporția clarkurilor în straturile exterioare ale Pământului este reprezentată în figura 1.

Elementele chimice se clasifică în patru grupuri: *metale*, *nemetale*, *semi-metale* și *gaze monoatomice*.

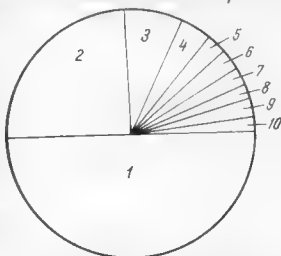


Fig. 1. Reprezentarea schematică a porțiilor clarkurilor în masa straturilor terestre exterioare:

1 - oxygen; 2 - siliciu; 3 - aluminiu; 4 - fier;
5 - calciu; 6 - sodiu; 7 - magneziu; 8 - potasiu;
9 - hidrogen; 10 - celelalte 80 de elemente naturale.

Pină în 1975 erau cunoscute 106 elemente chimice, dintre care 82 sînt metale, 11 nemetale, 7 semimetale și 6 gaze monoatomice. Metalele sînt mai numeroase de 7,45 ori decît nemetalele, de 11,71 ori decît semimetalele și de 13,66 ori decît gazele monoatomice.

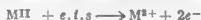
Metalele, în funcție de caracterul electrochimic, sînt *electropozitive*, adică atomii lor *liberi* cedează electronii de valență, transformîndu-se în ioni pozitivi cu configurația electronică exterioară a gazelor monoatomice situate în sistemul periodic înaintea lor. De exemplu, atomul de Li, $(1s^2)(2s^1)$, cedează electronul de valență din orbitalul $2s$, transformîndu-se în ionul $Li^+ : (1s^2)^+$ care are dubletul atomului de He în orbitalul $1s : (1s^2)(2s^1) - e^- \rightarrow (1s^2)^+$; atomul de Na, $(1s^2)(2s^2)(2p^6)(3s^1)$, cedează electronul de valență, transformîndu-se în ionul $Na^+ : (1s^2)(2s^2)(2p^6)^+$ care are octetul atomului de Ne în stratul $L : (1s^2)(2s^2)(2p^6)(3s^1) - e^- \rightarrow (1s^2)(2s^2)(2p^6)^+$.

Pentru cedarea electronilor de valență este absorbită o cantitate de energie numită *energie de ionizare*, exprimată în kcal/atom-gram, transformarea atomilor liberi de metale în ioni pozitivi fiind un proces *endoterm*.

Energia de ionizare necesară unui atom liber de metal monovalent, pentru cedarea electronului de valență, se numește energie de ionizare primară (e. i. p.) :



Energia de ionizare necesară unui atom liber divalent, pentru cedarea electronilor de valență, se numește energie de ionizare secundară (e. i. s.) :



Este lesne de înțeles că *e.i.s* este mai mare decît *e.i.p*.

Toate metalele la temperatura obișnuită sînt cristalizate, cu excepția mercurului care este lichid, au luciu metalic, sînt opace și bune conducătoare de căldură și curent electric datorită electronilor din *benzile de conducție* ale metalelor.

Nemetalele, în funcție de caracterul electrochimic, sînt *electronegative*, adică atomii lor *liberi* primesc electroni din exterior, transformîndu-se în ioni negativi cu configurația electronică a gazelor monoatomice, situate în sistemul periodic în urma lor. De exemplu, atomul de H, $(1s^1)$, primește un electron, transformîndu-se în ionul *hidrură* $(1s^2)^- : (1s^1) + e^- \rightarrow (1s^2)^-$ care are dubletul atomului de He; atomii halogenilor (F, Cl, ...) primesc cîte un electron, transformîndu-se în ioni negativi monovalenți : $F + e^- \rightarrow F^-$; $Cl + e^- \rightarrow Cl^-$.

Pentru primirea electronilor din exterior se degajă o cantitate de energie numită *afinitate pentru electroni*, exprimată în kcal/atom-gram, transformarea atomilor în ioni negativi avînd loc în cursul unui proces *exoterm*.

La temperatură obișnuită nemetalele F, Cl, O, N etc. sînt gazoase, I, S, P și C sînt cristalizate, iar Br este singurul nemetal lichid. Nemetalele sînt rele conducătoare de căldură și de curent electric, iar cele cristalizate nu sînt ductile și maleabile, fiind sfărîmicioase.

Trecerea de la metale la nemetale se face prin intermediul *semi-metalelor* (B, Si, Ge, As, Sb, Se și Te) care manifestă proprietăți de

trecere între metale și nemetale, semimetalele aflându-se în sistemul periodic pe diagonala care unește elementele marginale B și Te. De exemplu, Sb se comportă ca metal în SbCl_3 , $\text{Sb}(\text{NO}_3)_3$ și $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$, iar în acidul hexahidroxiantimonic $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ îndeplinește rol de nemetal.

1.1.2. COMBINAȚII CHIMICE

În timp ce pînă în 1975 se cunoșteau doar 106 elemente chimice, numărul combinațiilor chimice era în jur de 3 000 000, dintre care aproape 600 000 combinații *anorganice* (minerale) și aproape 2 400 000 combinații *organice*. În lumea întreagă se sintetizează circa 500 combinații chimice noi în 24 de ore, putîndu-se afirma fără exagerare că numărul total al compușilor chimici este practic nelimitat.

Între elementele chimice care intră în compoziția oricărui compus chimic există un *raport de combinare* constant, oricare ar fi procedeul de obținere a compusului respectiv. De exemplu, în sulfura cuprică CuS , obținută prin precipitarea unei soluții apoase de diclorură cuprică CuCl_2 cu H_2S :



aportul de combinare este:

$$\frac{\text{Cu}}{\text{S}} = \frac{64}{32} = 2,$$

în care 64 și 32 sînt masele atomice rotunjite, a cuprului și respectiv a sulfului.

Compușii anorganici se clasifică în patru grupuri: *oxizi, acizi, baze și săruri*, în timp ce compușii organici se grupează în mai multe categorii: *hidrocarburi, halogenoderivați ai hidrocarburilor, alcooli, fenoli, eteri, aldehide, cetone, acizi carboxilici, ester, nitroderivați, amine, amide, nitrili, peptide, acizi nucleici, proteine, lipide, glucide, vitamine, hormoni, enzime* etc.

Molecula unui compus chimic se reprezintă scriptic printr-o *formulă chimică*. Aceasta are atît o semnificație *calitativă* reprezentînd felul compusului, cît și una *cantitativă* reprezentînd o moleculă-gram din compusul respectiv. De exemplu, formulele HCl , H_2O , NH_3 și CH_4 reprezintă 36,5 g acid clorhidric, 18 g oxid de dihidrogen, 17 g amoniac și respectiv 16 g metan.

Formula chimică este de trei feluri: *brută, moleculară și structurală*.

Formula brută se referă atît la felul elementelor dintr-o moleculă cît și la raportul dintre numărul atomilor lor. De exemplu, la *analiza elementară* a etanului C_2H_6 se obțin procente:

$$\text{C} = 80\%; \text{H} = 20\%$$

Pentru aflarea formulei brute a acestei hidrocarburi se împarte fiecare dintre procente amintite la masa atomică a elementului corespunzător:

$$\frac{80}{12} = 6,66; \frac{20}{1} = 20,$$

și fiecare cît în parte se împarte, la rîndul lui, la cel mai mic dintre ele :

$$\frac{6,66}{6,66} = 1; \frac{20}{6,66} = 3.$$

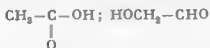
Deoarece raportul dintre numărul atomilor de carbon și cel al atomilor de hidrogen este 1/3, formula brută a etanului este CH_3 .

Formula moleculară arată atît felul elementelor dintr-o moleculă cît și numărul atomilor lor. Această formulă se confundă cu cea brută ca, de exemplu, în cazul metanului CH_4 sau este un multiplu de numere întregi și mici al celei brute, după cum se poate constata din cele arătate mai departe.

Pentru stabilirea formulei moleculare a unei substanțe oarecare este necesar să cunoaștem mai întîi masa ei moleculară. De exemplu, masa moleculară a etanului fiind 30, formulei sale brute îi corespunde o masă de $12 + 3 = 15$. Împărțind pe 30 la 15 rezultă 2. Prin urmare, formula moleculară a etanului este $(\text{CH}_3)_2$ sau C_2H_6 care este multiplul de 2 al formulei sale brute.

Formula brută a glucozei este CH_2O și masa sa moleculară 180, astfel încît formulei sale brute îi corespunde o masă $12 + 2 + 16 = 30$. Împărțind pe 180 la 30 rezultă 6. Prin urmare, formula moleculară a glucozei este multiplul de 6 al formulei sale brute, adică $(\text{CH}_2\text{O})_6$ sau $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

Formula structurală a unei substanțe este cea mai completă dintre toate, incluzînd atît formula brută cît și pe cea moleculară și referindu-se în același timp la modul în care sînt legați atomii în molecula respectivă. De exemplu, deși acidul acetic, CH_3-COOH , și aldehida glicolică, HOCH_2-CHO , au aceeași formulă brută CH_2O și aceeași formulă moleculară $(\text{CH}_2\text{O})_2$ sau $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, se deosebesc prin formulele structurale :



și prin proprietățile lor. Potrivit teoriei structurii chimice create de chimistul rus Aleksandr Mihailovici Butlerov (1828—1886) care se referă la dependența dintre structurile și proprietățile substanțelor, proprietățile unei substanțe pot fi deduse, dacă se cunoaște formula ei structurală și, invers, proprietățile unei substanțe fiind cunoscute, formula ei structurală poate fi dedusă cu ușurință.

1.2. AMESTECURI

O substanță *S* oricît de pură ar părea la prima vedere, conține în realitate unele substanțe *a*, *b*, *c* etc., care o impurifică și se numesc *impurități*. Chiar substanțele etichetate *pro analysi* (*p. a.*) sînt, de fapt, amestecuri în care, pe lângă substanța aflată în cantitate mare, există alte substanțe în cantități mult mai mici, uneori neglijabile, care practic nu influențează proprietățile acesteia din urmă. De aceea pe eticheta

unei sticle sau unui flacon în care se află o substanță pro analysi, pe lângă formula și masa ei moleculară, sînt scrise, de asemenea, formulele moleculare și procentele impurităților conținute.

Într-un amestec format, de exemplu, din pilitură de fier și floare de sulf, ambele componente își păstrează proprietățile și de aceea separarea lor este posibilă prin mijloace fizice. Separarea fierului de sulf se poate face fie prin *solubilizare*, adică prin dizolvarea sulfurii în CS_2 fie prin *triere magnetică*, adică atrăgîndu-se din amestec pilitura de fier cu ajutorul unui magnet, datorită feromagnetismului fierului.

Amestecurile se mai numesc *sisteme* și sînt de două feluri: *omogene* și *eterogene*.

1.2.1. SISTEME OMOGENE

Sistemul omogen are aceeași compoziție și prezintă aceleași proprietăți în toată masa sa. Sistemele omogene sînt de trei feluri: soluții gazoase, soluții lichide (propriu-zise) și soluții solide.

1.2.1.1. Soluții gazoase

Referindu-ne exclusiv la elementele gazoase din aer: *diazotul* (78%), *dioxigenul* (21%) și *argonul* (1%) aerul este, de fapt, o soluție gazoasă în care O_2 și Ar sînt dizolvate în N_2 care îndeplinește rolul de dizolvant. *Aerul de He* este, de asemenea, un exemplu de soluție gazoasă, în care O_2 este dizolvat în He. Această soluție gazoasă este utilizată în aparatele autonome ale scafandrilor.

1.2.1.2. Soluții propriu-zise

Soluția propriu-zisă este alcătuită dintr-un lichid numit *dizolvant* (solvent) și dintr-o substanță *dizolvată* care poate fi gazoasă, lichidă sau solidă, fiind *dispersată molecular* în dizolvant.

Soluția apoasă de O_2 sau de aer este un exemplu de soluție a unui gaz sau a unui amestec gazos în apă.

Soluțiile apoase diluate de *neelectroliti* au o comportare analoagă gazelor perfecte și de aceea li se aplică legile acestor gaze.

Soluțiile apoase ale hidracizilor halogenurilor HF, HCl, HBr, HI sînt exemple de *sisteme azeotrope lichid-gaz*¹.

Despre soluțiile obținute prin dizolvarea gazelor și a substanțelor solide se va vorbi în 10.1.2.2 și respectiv 10.1.2.4.

¹ Un sistem azeotrop se înfățișează în stare lichidă, este format din cel puțin două substanțe la presiune constantă are aceeași compoziție chimică și fierbe la aceeași temperatură. Sistemele azeotrope, în funcție de punctul lor de fierbere, sînt de două feluri: *pozitive* și *negative*.

Sistemul azeotrop este *pozitiv* sau *negativ*, după cum punctul său de fierbere este mai ridicat sau mai coborît decît cel al substanțelor componente.

Sistemele azeotrope pot fi *binare* ($A + B$) sau *ternare* ($A + B + C$). Sistemul etanol-apă este un exemplu de sistem azeotrop binar, lichid₁-lichid₂ și sistemul etanol-apă-benzen un exemplu de sistem azeotrop ternar, lichid₁-lichid₂-lichid₃.

Sistemul azeotrop ternar apă-etanol-benzen este utilizat la obținerea etanolului absolut (anhidru). Astfel, acest sistem în care se află 6,5 volume etanol, 20,3 volume apă și 73,2 volume benzen este încălzit la 64,8°. Apa fiind îndepărtată integral prin distilare, rămâne în balon sistemul azeotrop binar etanol-benzen, alcătuit din 34,5 volume etanol și 65,5 volume benzen. Prin încălzire la 68,2° benzenul este eliminat în întregime prin distilare, în balon rămânând exclusiv etanol absolut care fierbe la 78°.

1.2.1.3. Soluții solide

După cum este cunoscut, *alaunii* se aseamănă între ei, având o compoziție chimică similară (sulfati dubli) și aceeași structură cristalină (cristalizând în sistemul cubic cu același număr de molecule de apă de cristalizare). De aceea un cristal de $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, fiind introdus într-o soluție saturată la cald de $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, crește treptat prin depunerea acestuia pe suprafața cristalului, *alaunii* fiind *izomorfi* (gr. *isos*, același, + gr. *morphe*, formă).

Există unii oxizi metalici ca, de exemplu, *magnetita*, Fe_3O_4 , și *hausmanita*, Mn_3O_4 , care deși au o compoziție chimică analoagă, se deosebesc între ei prin structura lor cristalină. Într-adevăr Fe_3O_4 cristalizează în sistemul cubic și Mn_3O_4 în sistemul tetragonal, astfel încît oxizii respectivi nu sînt izomorfi. Săruri, ca de exemplu, azotatul de sodiu, NaNO_3 , și calcita, CaCO_3 , deși se deosebesc între ei prin compoziția chimică, cristalizează în sistemul trigonal (romboedric), fiind substanțe izomorfe.

Există, de fapt, două *grade de izomorfism*: *izotipia* care se referă numai la structura cristalină, fiind un izomorfism mai puțin dezvoltat, și *homeomorfismul* care este un izomorfism mai dezvoltat.

Izotipe sînt substanțele care se aseamănă între ele prin structura cristalină, deosebindu-se numai prin compoziția chimică. De exemplu, sînt izotipe între ele substanțele: NaCl , MgO , CaO , MnO , FeO , CaS și MnS . Permanganatul de potasiu, KMnO_4 , este, de asemenea, izotip cu baritina BaSO_4 , iar azotatul de sodiu, NaNO_3 , este izotip cu calcita CaCO_3 . Pentru ca două sau mai multe substanțe să fie izotipe, este necesar ca raportul razelor particulelor corespunzătoare să fie egal cu unitatea. De exemplu, iodura de litiu, $\text{LiI} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, este izotipă cu percloratul de litiu $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, deoarece razele anionilor iod (I^-) și de perclorat (ClO_4^-) sînt egale între ele, astfel încît raportul lor este echiunitar.

Homeomorfe sînt substanțele în care particulele corespunzătoare se înlocuiesc reciproc măcar parțial, fără modificări esențiale ale rețelei cristaline și ale formei cristalelor respective. De exemplu, în MgCO_3 , MnCO_3 , FeCO_3 etc. care sînt carbonați homeomorfi, cristalizați în sistemul trigonal, poate fi realizată substituția cationilor Mg^{2+} , Mn^{2+} și Fe^{2+} între ei. Merită subliniat faptul că substituția poate avea loc în aceeași rețea cu formarea unor cristale mixte, omogene.

Izomorfe propriu-zise sînt substanțele care aparțin aceleiași clase de cristalizare. De exemplu, prin dizolvarea în apă a sulfatilor izomorfi: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ și $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ are loc cristalizarea *laolaltă* a ambilor sulfati,

obținându-se cristale omogene, mixte, deoarece razele cationilor Fe^{2+} și Zn^{2+} sînt egale între ele (0,83 Å sau 0,083 nm). În cristalul omogen rezultat se află ambii sulfati heptahidrați, izomorfi, nu într-un raport simplu, ci în proporții diferite, potrivit raportului în care au fost amestecați în soluție. Este demn de subliniat faptul că în acest caz *cristalizarea laolaltă în orice proporție poartă numele de sincristalizare*.

În mod analog KCl și KBr care sînt, de asemenea, izomorfe formează cristale omogene, mixte, în orice proporție, între 0,1 % și 99,9 % din cantitățile ambelor halogenuri. În rețeaua acestor cristale orice anion Cl^- poate fi înlocuit cu orice anion Br^- (*substituție izomorfă*), deoarece razele anionilor respectivi sînt aproape egale între ele.

Pentru ca două metale, în general, să formeze o serie continuă de soluții solide, este necesar ca metalele respective să fie izomorfe sau rețelele metalice să fie similare, astfel încît atomii unui metal să substituie în orice proporție atomii celui alt metal din rețea. S-a constatat experimental că dacă diferența dintre razele atomilor a două metale este mai mare decît 15 %, miscibilitatea în orice proporție a metalelor respective în stare topită este imposibilă.

Înrudirea chimică a metalelor și asemănarea dintre rețelele lor cristaline sînt condiții necesare dar nu și suficiente, pentru formarea unei soluții solide între metalele respective. De exemplu, Cu și Ag deși fac parte din aceeași grupă (Ib) a sistemului periodic, înrudindu-se chimic între ele, totuși prezintă o miscibilitate relativ redusă, cu toate că atît primul cît și ultimul metal formează serii continue de soluții solide cu Au. Din acest exemplu se poate conchide că substituția izomorfă într-o rețea metalică nu se datorește numai razelor atomice, spre deosebire de rețelele ionice, unde acest gen de substituție este determinat mai ales de razele ionilor respectivi.

1.2.1.4. Separarea componentelor dintr-un sistem omogen

1.2.1.4.1. Separarea componentelor dintr-o soluție gazoasă. Componentele unei soluții gazoase se separă prin difuziune.

Conform legii lui Thomas Graham¹ (1864), viteza de difuziune a unui gaz printr-un perete poros, în anumite condiții de presiune și temperatură, este invers proporțională cu rădăcina pătrată a masei moleculare.

Referindu-se la H_2 și O_2 care difuzează simultan printr-un vas cu pereți poroși, se poate scrie :

$$\frac{v_{\text{O}_2}}{v_{\text{H}_2}} = \sqrt{\frac{M_{\text{H}_2}}{M_{\text{O}_2}}} = \frac{1}{4} \quad (1)$$

¹ Thomas Graham (1805—1869), renumit fizico-chimist englez, a cercetat difuziunea gazelor și a descoperit dializa. Dializa este separarea unei substanțe dispersată coloidal de alta dispersată molecular sau ionic sau separarea unui cristaloid de un coloid, prin intermediul unui dializor, care se bazează pe proprietatea unei membrane semipermeabile de a lăsa să treacă moleculele și ionii, fără a îngădui trecerea particulelor coloidale. A clasificat substanțele în cristaloidi și coloizi și a stabilit existența acizilor polibazici. Prin contribuția sa la cercetarea sistemelor coloidale T. h. Graham este considerat ca unul dintre întemeietorii chimiei fizice a sistemelor disperse, numită impropriu și chimie coloidală.

Dihidrogenul, fiind cel mai ușor dintre gaze, are cea mai mare viteză de difuziune printr-un vas cu pereți poroși, avind o viteză de patru ori mai mare decât a dioxigenului.

1.2.1.4.2. Separarea componentelor dintr-un sistem omogen lichid. Componentele unui amestec lichid apă-propanol se separă prin *distilare fracționată*, respectiv prin *congelare fracționată*, cu condiția ca între punctele lor de fierbere, respectiv de congelare să existe o diferență de cel puțin 10° .

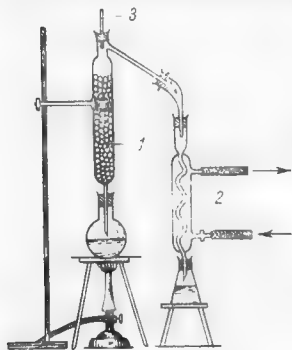


Fig. 2. Coloană de deflegmare :

1 - coloană de deflegmare cu perle de sticlă; 2 - refrigerent descendent; 3 - termometru.

Distilarea lichidelor ușor volatile se poate face cu ajutorul unor coloane de deflegmare (fracționare) (fig. 2).

Deoarece unele substanțe lichide ca, de exemplu, *aldehida cinamică*, $C_5H_5-CH=CH-CHO$, se descompun cînd sînt distilate la presiunea obișnuită, se utilizează, în vederea distilării lor sub presiune redusă, instalația de distilare în vid (vacuum) (fig. 3).

1.2.2. SISTEME ETEROGENE

Un sistem eterogen este alcătuit din cel puțin două părți omogene numite *faze*. De exemplu, sistemele

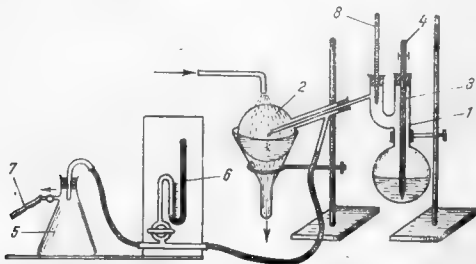


Fig. 3. Reprezentarea schematică a unei instalații de distilare în vacuum (vid) :

1 - balon Claisen; 2 - balon Wurtz; 3 - tub capilar; 4 - tub de cauciuc cu clemă; 5 - vas de sigurantă; 6 - manometru cu mercur; 7 - legătura cu pompa de vid; 8 - termometru.

bifazice, apă-ulei sau pilitură de fier-floare de sulf, precum și sistemele trifazice, apă-gheață-vapori sau feldspat-cuarț-mică (din care este formată roca numită granit) sînt eterogene, deoarece între fazele din care sînt

alcătuite există suprafețe de demarcație netă, la nivelul cărora proprietățile variază brusc de la o fază la alta.

Amestecurile bifazice, formate dintr-o fază dispersă și o fază dispersantă (mediu de dispersie), sînt tot eterogene.

Sistemele eterogene ale căror particule au un diametru de 1—100 milimicroni (nanometri) se mai numesc *sisteme microeterogene* sau *sisteme coloidale* (gr. *kolla*, clei + gr. *eidos*, aspect). Aceste sisteme au fost clasificate pentru prima oară de Wolfgang Ostwald (tabela 2), după starea de agregare gazoasă (G), lichidă (L) și solidă (S) a mediului de dispersie în *aerosoli* (G), *liosoli* (L) și *solii solizi* (S).

Tabela 2

*Clasificarea lui Wolfgang Ostwald
a sistemelor în funcție de starea de agregare
a mediului de dispersie*

Tipul sistemului după starea de agregare a mediului de dispersie	Faza dispersă	Simbolul sistemului	Denumirea sistemului
Aerosoli (G)	Lichidă Solidă	$L \rightarrow G$ $S \rightarrow G$	Ceturi Fumuri
Liosoli (L)	Gazoasă Lichidă Solidă	$G \rightarrow L$ $L_1 \rightarrow L_2$ $S \rightarrow L$	Spume Emulsoizi Suspensoizi
Solii solizi (S)	Gazoasă Lichidă Solidă	$G \rightarrow S$ $L \rightarrow S$ $S \rightarrow S$	Incluziuni gazoase Sisteme capilare Sticle, aliaje, pietre prețioase

Atît sistemelor omogene cît și celor eterogene li se aplică *regula fazelor*, elaborată de fizicianul american Josuah Willard Gibbs în 1876 și reprezentată prin relația:

$$V = N + 2 - F, \quad (2)$$

în care V este *varianța* adică *numărul gradelor de libertate*, N , *numărul componentelor* și F , *numărul fazelor* sistemului considerat.

În figura 4, în corpul de pompă *a* există sistemul omogen apă, în corpul de pompă *b* sistemul eterogen apă-vapori și în corpul de pompă *c* sistemul eterogen apă-gheață-vapori. Aplicîndu-se regula fazelor, în corpul de pompă *a*, pentru $N = 1$ și $F = 1$, $V = 1 + 2 - 1 = 2$, adică sistemul omogen apă are două grade de libertate, temperatura și presiunea, care variază simultan. Datorită acestui fapt apa, în aceste condiții, este un *sistem omogen divariant*.

În corpul de pompă *b*, pentru $N = 1$ și $F = 2$, $V = 1 + 2 - 2 = 1$, adică sistemul eterogen apă-vapori are un singur grad de libertate, fie temperatura, fie presiunea. Din această cauză sistemul eterogen apă-vapori este *univariant*.

În sfârșit, în corpul de pompă c , pentru $N = 1$ și $F = 3$, $V = 1 + 2 - 3 = 0$, adică sistemul eterogen apă-gheață-vapori nu are nici un grad de libertate, fiind *invariant*, deoarece temperatura și presiunea sînt constante. Este vorba despre *punctul triplu* al apei (fig. 5), ale căru coordonate sînt $t = 0,0075^\circ$ și $p = 4,58$ torr.

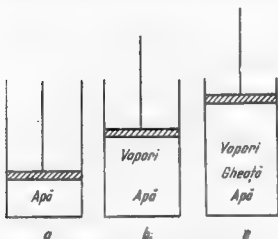


Fig. 4. Reprezentarea schematică a sistemului omogen apă (a), a sistemului eterogen apă-vapori (b) și a sistemului eterogen apă-gheață-vapori (c).

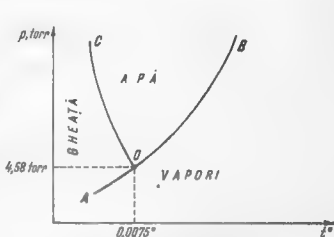


Fig. 5. Punctul triplu al apei :

— Domeniul gheții între curbele AO și OC; — Domeniul apei între curbele OC și OB — Domeniul vaporilor între curbele AO și OB; AO — echilibru între gheață și vapori (gheață \rightleftharpoons vapori); OC — echilibru între gheață și apă (gheață \rightleftharpoons apă); OB — echilibru între apă și vapori (apă \rightleftharpoons vapori); O — punct triplu al apei, ale cărui coordonate sînt $t = 0,0075^\circ$ și $p = 4,58$ torr.

Este demn de subliniat faptul că materialele naturale, cum sînt, de exemplu, țițeiul, lemnul, cărbunii de pămînt și cele artificiale ca betoanele, cimenturile și mortarul sînt sisteme eterogene.

1.2.2.1. Separarea componentelor dintr-un sistem eterogen

1.2.2.1.1. Separarea componentelor dintr-un sistem eterogen lichid-lichid. În acest scop se utilizează *pîlnii de separare* (fig. 6). De exemplu, sistemul eterogen apă-ulei sau apă-eter dietilic este introdus într-una din pîlniile respective, unde lichidele, fiind nemiscibile, se stratifică în funcție de densitate, lichidul mai puțin dens (uleiul, respectiv eterul dietilic) se ridică la suprafața apei, a cărei densitate este mai mare. Deschizîndu-se robinetul, apa este îndepărtată complet, lichidul mai puțin dens rămînînd în pîlnie.

1.2.2.1.2. Separarea componentelor dintr-un sistem eterogen solid-lichid. În acest scop pot fi utilizate *sedimentarea-decantarea*, *centrifugarea* și *filtrarea*.

1.2.2.1.2.1. Sedimentare-decantare. Sedimentarea unei suspensii este reprezentată în figura 7. După sedimentarea particulelor lichidul de deasupra lor este decantat, adică trecut în alt vas (transvazat). În acest scop decantarea trebuie făcută prin *sifonare*, adică prin intermediul unui *sifon* care este, de fapt, un tub de sticlă sau de cauciuc. Astfel, poate fi evitată antrenarea unora dintre particulele suspensiei cu lichidul, cînd este transvazat prin decantare obișnuită, fără sifon.

1.2.2.1.2.2. *Centrifugare*. Este lesne de înțeles, de ce viteza de sedimentare centrifugală este mai mare decât viteza de sedimentare gravitațională. De aceea este de preferat ca sedimentarea suspensiilor să fie realizată prin centrifugare. *Centrifugele*, în funcție de viteza de sedimentare centrifugală și de numărul turațiilor pe secundă, sînt: *manuale*,

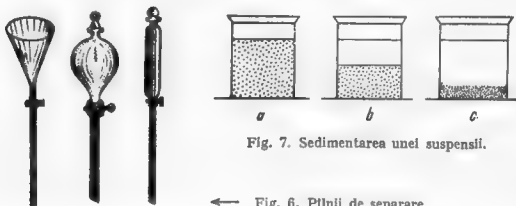


Fig. 7. Sedimentarea unei suspensii.

← Fig. 6. Pîlnii de separare.

cu viteză de sedimentare mică și număr mic de turații pe secundă, *electrice*, *supracentrifuge* și *ultracentrifuge*, cu viteze de sedimentare mari și număr mare de turații pe secundă. Ultracentrifugele, la rîndul lor, sînt: *de serie* și *de cercetare*, cu viteză de sedimentare și număr de turații pe secundă din ce în ce mai mare.

Este necesar de subliniat că sedimentarea gravitațională, simplă, se aplică exclusiv în cazul sistemelor eterogene cu particule mari. În vederea analizei disperse a sistemelor coloidale și mai ales macromoleculare se utilizează sedimentarea centrifugală. Prin centrifugare viteza de sedimentare crește proporțional cu un factor β de accelerare, dat de relația:

$$\beta = \omega^2 x/g, \quad (3)$$

în care $\omega^2 x$ este *accelerația centrifugală* (ω este *viteza unghiulară* și x *raza* respectivă) iar g *accelerația căderii libere*. Pe de altă parte *viteza v_c de sedimentare centrifugală* este dată de relația:

$$v_c = \beta v, \quad (4)$$

în care v este *viteza de sedimentare gravitațională*.

De regulă pentru viteza v de sedimentare centrifugală se folosește relația:

$$v_c = \omega^2 x S, \quad (5)$$

în care factorul:

$$S = \frac{v_c}{\omega^2 x} \text{ (secunde)}, \quad (6)$$

egal cu raportul dintre viteza de sedimentare centrifugală și accelerația centrifugală, se numește *constantă de sedimentare* sau *svedberg*. Denumirea acestei constante a fost atribuită în onoarea fizico-chimistului suedez Theodor Svedberg care a construit în 1923 prima ultracentrifugă, cu ajutorul căreia a determinat masele moleculare ale unor substanțe macromoleculare (premiul Nobel pentru chimie în 1926).

Constanta S v e d b e r g poate fi dată și de relația :

$$S = \frac{Ms}{b} \text{ (secunde),} \quad (7)$$

în care Ms este viteza de sedimentare și b accelerația centrifugală, iar unitatea S v e d b e r g este unitatea de timp egală cu 10^{-13} s. În cazul multor proteine unitatea S este cuprinsă între 10^{-13} s și $100 \cdot 10^{-13}$ s.

În ultima vreme s-au construit ultracentrifuge al căror rotor funcționează în vid înaintat, fiind acționat de cimpul magnetic al unui *solenoid*. Rotorul este confecționat din aliaje foarte dure, are dimensiuni cât mai mici și o formă cât mai aerodinamică pentru reducerea la maximum a frecării. Trebuie amintit faptul că astfel de ultracentrifuge sînt prevăzute cu instalații auxiliare de răcire, termostatare și înregistrare fotografică a variațiilor *gradientului de concentrație*. Separarea unor enzime, virusuri și a unor componente biochimice intracelulare se datorește între altele și utilizării acestor ultracentrifuge moderne de înaltă tehnicitate.

1.2.2.1.2.3. *Filtrare*. Un sistem eterogen oarecare solid-lichid este trecut în cantități mici peste un filtru de hîrtie sau de material ceramic (porțelan etc.). Diametrul particulelor solide fiind mai mare decît cel al porilor filtrului folosit, are loc depunerea acestor particule pe suprafața filtrului sub formă de *reziduu*, iar lichidul trece prin pori, formînd filtratul.

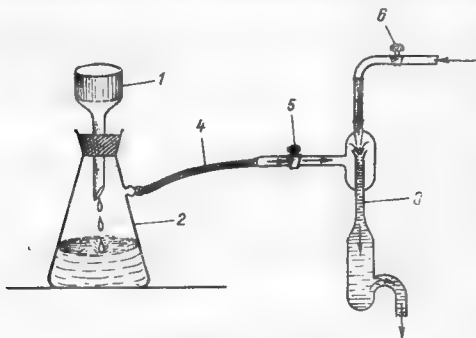


Fig. 8. Instalație pentru filtrare în vid :

1 - pînie Büchner; 2 - vas de pompă; 3 - pompă de apă; 4 - tub de cauciuc;
5 și 6 - robinete.

Viteza de filtrare se poate mări fie prin *filtrare sub presiune* (prin creșterea presiunii care se exercită asupra suspensiei în timpul filtrării), fie prin *filtrare la pompă* (prin micșorarea presiunii dedesubtul suspensiei în cursul filtrării). În primul caz se folosesc *filtre-prese*, ca la fabricarea zahărului din sfeclă de zahăr, iar pentru filtrare la pompă se utilizează instalația reprezentată în figura 8. Menționăm că, după terminarea fil-

trării, este desfăcută mai întâi legătura tubului de cauciuc 4 cu vasul de pompă 2 și apoi se închide robinetul 6 al conductei de apă.

1.2.2.1.3. Separarea componentelor dintr-un sistem eterogen solid₁-solid₂. Componentele acestui sistem se separă prin *vînturare*, prin *cernere* cu site din ce în ce mai dese, prin *triaj magnetic*, prin *dizolvare fracționată* sau prin *cristalizare fracționată*, ultimele două metode de fracționare fiind *selective*.

1.2.2.1.3.1. Triaj magnetic. Separarea piliturii de fier din sistemul eterogen pilitură de fier-floare de sulf, realizată cu ajutorul unui magnet, se numește triaj magnetic. Acest procedeu se utilizează cînd sistemul eterogen conține substanțe *fero-para-* și *diamagnetice*. Referindu-ne, de exemplu, la un minereu de fier, acesta este lăsat să cadă între polii unui electromagnet puternic. Minerul este alcătuit din Fe_3O_4 care este fero-magnetic, Fe_2O_3 și FeS_2 care sînt paramagnetice și *gangă* în care există SiO_2 , CaCO_3 , CaSO_4 etc. care sînt *diamagnetice*. Particulele substanțelor fero- și paramagnetice sînt atrase de electromagnet, în timp ce particulele compușilor diamagnetici sînt respinse.

1.2.2.1.3.2. Dizolvare fracționată. Sistemul eterogen pilitură de fier-floare de sulf se introduce într-un pahar *B e r z e l i u s*, unde se adaugă CS_2 , amestecîndu-se cu o vergea de sticlă pînă la dizolvarea completă a sulfului. În urma filtrării pilitura de fier rămîne pe hirtia de filtru, iar soluția de sulf în disulfură de carbon trece în paharul de filtrare. Prin evaporarea acestei soluții într-un *cristalizor* de sticlă sau într-o capsulă de porțelan se formează și se depun cristale de sulf ortorombic (sulf α).

1.2.2.1.3.3. Cristalizare fracționată. Sistemul eterogen, format dintr-o substanță de bază și o serie de impurități, este introdus într-un solvent adecvat, încălzit pînă aproape de fierbere și apoi filtrat. Prin filtrare impuritățile insolubile rămîn pe hirtia de filtru, iar cele solubile trec în filtrat odată cu substanța de bază. Filtratul este lăsat să se răcească treptat în cristalizoare sau capsule speciale de porțelan. Astfel, substanța de bază se depune sub formă de cristale frumoase, în timp ce impuritățile solubile rămîn în continuare în soluție. Soluția respectivă care conține restul substanței de bază și impuritățile solubile reprezintă laolaltă *apele mume*.

Cristalele astfel obținute se redizolvă într-o cantitate de solvent fierbinte și, după filtrare, soluția rezultată este concentrată prin evaporare. Aceste operații se repetă de atîtea ori, pînă cînd punctul de fuziune al cristalelor rezultate rămîne constant.

1.3. FENOMENE FIZICE ȘI FENOMENE CHIMICE

Un fenomen al naturii (gr. *phainomenon*, ceea ce apare) este manifestarea exterioară a acelei laturi a esenței care poate fi cunoscută nemijlocit. În cele ce urmează, din înlănțuirea complexă a fenomenelor naturii, vom alege, în vederea studierii, numai fenomenele fizice și cele chimice.

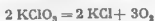
1.3.1. FENOMENE FIZICE

Fenomenele în cursul cărora compoziția chimică a substanțelor rămâne neschimbată se numesc fenomene fizice. Dilatarea-contractarea, topirea-solidificarea, fierberea-condensarea vaporilor, sublimarea-desublimarea, magnetizarea-demagnetizarea, electrizarea și evaporarea sînt cîteva exemple de fenomene fizice. Grupurile de fenomene fizice antagoniste exemplificate se mai numesc și fenomene fizice-perechi.

1.3.2. FENOMENE CHIMICE

Fenomenele în cursul cărora compoziția chimică a substanțelor se schimbă se numesc fenomene chimice sau reacții chimice și se reprezintă prin ecuații chimice. Reacțiile chimice, în funcție de anumiți parametri, sînt de mai multe feluri. Astfel, după starea de agregare a reactanților, reacțiile sînt omogene și eterogene: omogene, cînd reactanții se află în aceeași stare de agregare și eterogene, cînd stările de agregare diferă; după semnul căldurii de reacție, reacțiile sînt exoterme și endoterme, după numărul moleculelor reactante, monomoleculare (de ordinul I), bimoleculare (de ordinul II), trimoleculare (de ordinul III), după mecanismul de reacție, ionice, catalizate, în lanț, etc., iar după felul proceselor desfășurate, de descompunere, combinare, substituție simplă, substituție dublă, adiție, condensare, dismutație (disproporționare), neutralizare, hidroliză, diazotare, precipitare, complexare, oxidare-reducere etc.

Prin încălzire, de exemplu, KClO_3 se descompune în KCl și O_2 :



și HgO în elementele componente:



Descompunerile chimice exemplificate, efectuîndu-se la încălzirea unor combinații chimice, se numesc *descompuneri termice*. Descompunerea chimică se datorește și altor factori, cum sînt, de exemplu, lumina, unele enzime etc. De exemplu, *fotografierea* se bazează pe *fotoliză*, adică pe descompunerea fotochimică a halogenurilor de argint AgCl și AgBr în elemente:



iar descompunerea enzimatică a glucozei $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ în etanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ și dioxid de carbon CO_2 se datorește *zimazei* din drojdia de bere (*Saccharomyces cerevisiae*):



Întrucît produsul principal al reacției de mai sus este $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, reacția se numește *fermentație alcoolică*.

Cînd un compus chimic se descompune în combinații chimice mai simple sau chiar în elemente chimice reacția respectivă se numește *descompunere chimică*.

Prin încălzire H_2 și O_2 se combină între ei, dând H_2O :



Prin arderea carbonului rezultă CO_2 :



și prin arderea sulfurii SO_2 :



La temperatură obișnuită NH_3 se combină cu HCl , dând NH_4Cl :



și SO_2 se combină cu H_2O cu formare de H_2SO_4 :



Cînd două sau mai multe elemente chimice, respectiv combinații chimice, interacționează chimic, dînd compuși chimici care se deosebesc de substanțele inițiale, reacția se numește de combinare chimică.

Cînd se introduce o sîrmă de Fe într-o soluție de $CuSO_4$, ionii Cu^{2+} din soluție sînt înlocuiți cu o cantitate echivalentă de ioni Fe^{2+} , formîndu-se $FeSO_4$, iar cuprul metalic, rezultat prin reducerea ionilor Cu^{2+} , se depune sub forma unui strat foarte subțire la suprafața sirmei, pînă la nivelul la care aceasta a fost imersă în soluție. Reacția care are loc se reprezintă prin ecuația chimică :



Dacă se toarnă o soluție apoasă de HCl peste granule de Zn , metalul respectiv este atacat cu formare de $ZnCl_2$ și H_2 care se degajă :



sau



Atomii de Zn sînt oxidați la ioni Zn^{2+} pe seama ionilor H^+ , mai precis, a ionilor de hidroniu H_3O^+ (proveniți în interacțiunea moleculelor de HCl cu cele de H_2O : $HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$). Ioni H_3O^+ sînt reduși la atomi de H , din care se formează apoi molecule H_2 .

Dacă într-o eprubetă în care se află o soluție apoasă de KCl sau de KI se toarnă cîteva picături de CS_2 și puțină apă de clor ($Cl_2 + H_2O$), halogenurile amintite sînt oxidate la halogenii respectivi pe seama diclorului care este redus la ioni clorură (Cl^-) :



Reacțiile de mai sus în care ionii Fe^{2+} înlocuiesc ionii Cu^{2+} din soluție, atomii de Zn sînt oxidați la ioni Zn^{2+} pe seama ionilor H_3O^+ din soluție, iar Cl_2 din apa de clor substituie halogenii Br și I mai puțin electronegativi decît acesta, sînt exemple de reacții de substituție simplă.

Reacția în care ionii unui metal mai activ înlocuiesc în soluție ionii altui metal mai puțin activ sau, în general, un element activ înlocuiește alt element mai puțin activ dintr-o combinație chimică se numește de substituție simplă.

Prin amestecarea unei soluții apoase de Na_2SO_4 cu o soluție de BaCl_2 se formează un precipitat alb, practic insolubil în apă, de BaSO_4 și NaCl care, fiind solubilă în apă, rămâne în soluție :



Reacția în care cationii a două săruri în soluție apoasă se înlocuiesc reciproc se numește de substituție dublă.

Aldehidele și cetonele adăunează H_2 . De exemplu, o aldehydă alifatică, $\text{R}-\text{CHO}$, adăunează H_2 , dând un alcool primar, $\text{R}-\text{CH}_2\text{OH}$:



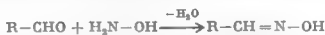
iar o cetonă alifatică $\text{R}-\text{CO}-\text{R}$ adăunează H_2 cu formarea unui alcool secundar, $\text{R}-\text{CHOH}-\text{R}$:



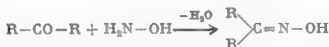
Reacțiile exemplificate mai sus, în care H_2 este adăunat la dubla legătură carbonilică ($>\text{C}=\text{O}$), se numesc de adăune.

Aldehidele și cetonele adăunează la dubla legătură carbonilică și alte substanțe ca, de exemplu, H_2O , H_2O_2 , $\text{R}-\text{OH}$, $\text{H}-\text{CN}$, NaHSO_3 etc.

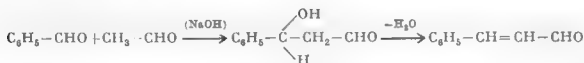
Aldehidele și cetonele alifatiche interacționează chimic, de exemplu, cu hidroxilamina $\text{H}_2\text{N}-\text{OH}$, formându-se *aldoxime*, $\text{R}-\text{CH}=\text{N}-\text{OH}$ și H_2O :



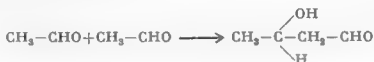
iar cetonele alifatiche formează *cetoxime*, $\text{R} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}=\text{N}-\text{OH}$ și H_2O :

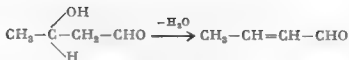


Benzaldehida, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHO}$, interacționează cu acetaldehida, CH_3-CHO , în mediu bazic, formându-se o aldehydă-alcool, numită și *aldol*, iar reacția se numește *aldolizare*. Aldolul format trece apoi în *aldehydă cinamică* (fenilpropenal) :



În mod analog, acetaldehida formează aldolul, numit *aldehydă β-hidroxitubirică*, care trece în *aldehydă crotonică* (butenal) și de aceea reacția se numește *crotonizare* :





Reacțiile de formare a aldoximelor, cetoximelor, aldehidei cinamice și a aldehidei crotonice, cu eliminarea apei în toate cazurile amintite, se numesc de condensare.

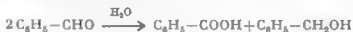
Aldehidele și cetonele dau și alte reacții de condensare despre care se va vorbi în cap. 18 (Reacții de condensare).

Săruri ale Cu^+ , fiind instabile, trec în săruri ale Cu^{2+} și Cu metalic. De exemplu, diclorura de dicupru monovalent, Cu_2Cl_2 , trece în diclorură de cupru divalent, CuCl_2 și Cu metalic :



În această reacție numită de *dismutație* (disproporționare) unii ioni de Cu^+ sint oxidați la ioni Cu^{2+} , pe seama altor ioni Cu^+ care sint reduși la atomi Cu . Altfel spus reacția de dismutație este o reacție de *autooxidare-auto-reducere* (autoredox).

Și moleculele unei substanțe organice pot fi oxidate, în anumite condiții, pe seama altor molecule ale aceleiași substanțe care sint reduse. Un exemplu de acest fel este dat de reacția Cannizzaro, în care unele molecule de benzaldehidă $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHO}$ sint oxidate la acid benzoic $\text{C}_6\text{H}_5-\text{COOH}$, pe seama altor molecule ale benzaldehidei care sint reduse la alcool benzilic $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{OH}$:



Acizii și bazele interacționează, dind săruri și apă. De exemplu, HCl reacționează cu NaOH , dind NaCl și H_2O :



Reacțiile dintre acizi și baze cu formare de săruri și apă se numesc de neutralizare.

Acetatul de sodiu, CH_3-COONa , în soluție apoasă se descompune, conform ecuației chimice :



clorura de amoniu, NH_4Cl , în soluție apoasă este descompusă, potrivit ecuației chimice :



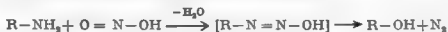
și acetatul de amoniu $\text{CH}_3-\text{COONH}_4$ în soluție apoasă este descompus după ecuația chimică :



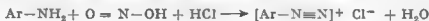
În reacțiile reversibile exemplificate reacția (\rightarrow) reprezintă *hidroliza* (gr. *hydor*, *hydastos*, apă + gr. *lysis*, descompunere), iar reacția inversă (\leftarrow) reprezintă neutralizarea.

Sărurile care se descompun sub acțiunea apei se numesc *hidrolizabile*.

Aminele alifatic primare, $R-NH_2$, reacționează cu acidul azotos, $O=N-OH$, dând alcooli și N_2 care se degajă :



Aminele aromatice primare, $Ar-NH_2$, reacționează cu $O=N-OH$ în mediu de HCl , dând clorură de diazoniu, $[Ar-N \equiv N]^+ Cl^-$, și apă :



Clorura de diazoniu prin hidroliză, la fierbere, formează fenol și N_2 care se degajă :



Reacțiile de mai sus în care se degajă azot se numesc reacții de diazotare.

Cînd reacționează $AgNO_3$ cu HCl se formează un precipitat de $AgCl$, care este alb, brinzos și se înnegrește la lumină :



Reacțiile în care se formează un precipitat practic insolubil se numesc reacții de precipitare.

Tetraclorura de staniu, $SnCl_4$, reacționează cu o soluție de HCl , formîndu-se combinația complexă numită acid hexaclorostanic :



Cianura de fier (II) reacționează cu KCN în exces, formînd combinația complexă numită hexacianoferat (II) de potasiu :



Hexacianoferatul (II) de potasiu, cel mai însemnat complex al fierului divalent, se prezintă sub formă de cristale monoclinice, galbene, solubile în apă. Cristalizează cu trei molecule de apă: $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$. Este o combinație complexă foarte stabilă și, deoarece nu pune în libertate ioni CN^- , este netoxică. Stabilitatea sa se datorește faptului că ionul $[Fe(CN)_6]^{4-}$ are 36 electroni cuplați ($24 + 12$), ca atomul de kripton, fiind deci *diamagnetic*. Prin oxidarea hexacianoferatului (II) de potasiu, de exemplu, cu ajutorul diclorului, se formează hexacianoferat (III) de potasiu, $K_3[Fe(CN)_6]$:



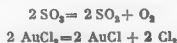
Hexacianoferatul (III) de potasiu se prezintă sub formă de cristale roșii, solubile în apă. Acest complex este nestabil, punînd în libertate ioni CN^- și de aceea este toxic. Instabilitatea sa se datorește faptului că ionul $[Fe(CN)_6]^{3-}$ este instabil, deoarece are 35 electroni ($23 + 12$), cu unul mai puțin decît kriptonul și ionul $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Anionul complex $[Fe(CN)_6]^{3-}$, avînd un electron necuplat, este *paramagnetic*.

Reacțiile în care se formează combinații complexe se numesc reacții de complexare.

Reacțiile :



sînt oxidări deoarece sulful își mărește valența de la 4 la 6 față de oxigen, iar aurul și-o mărește de la 1 la 3 față de clor, spre deosebire de reacțiile inverse :



care sînt reduceri, deoarece sulful își micșorează valența de la 6 la 4 față de oxigen, iar aurul și-o micșorează de la 3 la 1 față de clor.

Orice reacție de oxidare este însoțită de o reacție de reducere : unul dintre reactanți este oxidat pe seama celui alt reactant care este redus.

Substanța care cedează electroni se oxidează, iar cea care primește electronii cedați se reduce. De exemplu, Mg care cedează electronii de valență, se oxidează, iar oxigenul, care primește electronii cedați, se reduce, atomii ambelor elemente transformîndu-se în ioni :

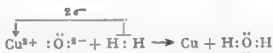


Oxidarea magneziului este, de fapt, o reacție redox, adică de oxidare a acestui metal pe seama dioxidului care este redus la ioni.

Transferul electronilor de la Mg la O_2 se poate reprezenta astfel :



Reducerea oxidului de cupru (II) cu ajutorul dihidrogenului la Cu metalic poate fi reprezentată astfel :



Oxidul de cupru (II) este redus la Cu metalic datorită dihidrogenului care este oxidat la oxid de dihidrogen, transferul celor doi electroni efectuîndu-se de la molecula dihidrogenului la ionul Cu^{2+} .

În reacțiile :



Fe_2O_3 și PbO sînt *agenți oxidanți* și se reduc la Fe și respectiv Pb, în timp ce H_2 și C sînt *agenți reducători* și se oxidează la H_2O și respectiv la CO pe seama agenților oxidanți.

Acționați de un cîmp electric, cationii, C^+ , și anionii, A^- , sînt atrași primii la catod (—) și ultimii la anod (+), unde au loc *reacții electrochimice*, cunoscute mai ales sub numele de *reacții primare de electrod*. Astfel, la catod cationii primesc un număr de electroni, egal cu cel al sarcinilor lor electrice pozitive și se transformă în atomi :



Reacția electrochimică în care cationii primesc la catod electroni transformîndu-se în atomi se numește reacție de reducere catodică. În același timp anionii cedează anodului sarcinile lor electrice negative și se transformă în atomi :



electronii cedați ajungînd prin intermediul anodului la catod, iau parte la reducerea cationilor.

Reacția electrochimică în care anionii cedează sarcinile lor electrice transformîndu-se în atomi sau radicali acizi se numește reacție de oxidare anodică. Datorită reacțiilor primare de electrod se formează produși așa-zisi primari, care iau parte la desfășurarea unor reacții chimice numite reacții secundare, în cursul cărora iau naștere produși secundari stabili.

Electroliza (de la electro + gr. lysis, descompunere) reprezintă ansamblul reacțiilor care au loc la electrozi sub acțiunea unui cîmp electric aplicat. În cursul electrolizei care este, de fapt, un proces fizico-chimic de tip redox (reducere catodică și oxidare anodică), din electrolit iau naștere substanțe care se deosebesc de acesta și se separă la electrozi.

Odată cu ionii eliberați din rețeaua cristalină a electrolitilor, după dizolvarea lor în apă, la electrozi se deplasează atît ionii H_3O^+ cît și ionii HO^- , proveniți prin ionizarea apei, unde aceștia se descarcă de sarcinile lor electrice.

S-a constatat că, în condiții experimentale identice, electropozitivitatea metalelor este un factor determinant în descărcarea ionilor lor la catod. Altfel spus cu cît electropozitivitatea metalelor este mai mare, cu atît ionii acestor metale se descarcă electric mai greu. De exemplu, ionii metalelor alcaline — cele mai electropozitive dintre metale — se descarcă cel mai greu. Astfel, în electroliza soluțiilor apoase ale sărurilor unor metale ca cele alcaline, de exemplu, care sînt situate în *seria activității metalelor* (seria lui A. Volta și N. Beketov) în stînga dihidrogenului, ionii de hidroniu H_3O^+ din soluție se descarcă la catod și nicidecum ionii metalelor alcaline. Datorită acestui fapt în electroliza soluțiilor apoase ale sărurilor metalelor alcaline la catod se degajă H_2 gazos. Pe de altă parte cînd în soluția din electrolizor pe lîngă ionii HO^- există și alți ioni negativi ca, de exemplu, NO_3^- și SO_4^{2-} , ionii HO^- sînt cei care se descarcă la anod, degajîndu-se O_2 gazos. În cele ce urmează sînt amintite cîteva exemple de reacții de tip redox care au loc în cursul electrolizei. Astfel, în electroliza clorurii de sodiu topite se descarcă la catod ionii Na^+ din topitură, depunîndu-se apoi sub formă de atomi Na, iar la anod se descarcă ionii Cl^- și se depun sub formă de atomi Cl. Aceștia din urmă se unesc apoi între ei, formîndu-se molecule diatomice și degajîndu-se Cl_2 gazos.

Altfel spus la electrozi au loc reacțiile primare :



și o singură reacție secundară numai la anod



În cazul electrolizei unei soluții apoase de NaCl, transportul curentului electric se datorește mai ales ionilor Na^+ și Cl^- și într-o măsură mai mică ionilor H_3O^+ și HO^- , proveniți din apă în urma ionizării acesteia. Au loc reacțiile primare :



și reacțiile secundare



Deoarece potențialul sodiului (2,66 volți) este mai mare decât cel al hidrogenului (0,41 volți), ionii acestuia din urmă sînt cei care se descarcă. În același timp ionii HO^- interacționează cu ionii Na^+ , formîndu-se NaOH . Prin urmare, în electroliza soluției apoase de NaCl rezultă H_2 și Cl_2 în stare gazoasă și NaOH .

În electroliza unei soluții concentrate de HCl la o tensiune aplicată de 1,36 volți, într-un electrolizor cu electrozi inatacabili, de exemplu, de platină, au loc reacțiile primare:



și reacțiile secundare:



Pe măsură ce electroliza acestei soluții se desfășoară în timp, concentrația acidului clorhidric din soluție scade.

În electroliza hidroxidului de sodiu NaOH în stare topită au loc reacțiile primare:



și reacțiile secundare numai la anod:



Cînd este electrolizată o soluție apoasă de NaOH , transportul curențului electric se datorește mai ales ionilor Na^+ și HO^- , proveniți prin dizolvarea unui cristal de NaOH , și într-o măsură mult mai mică ionilor H_3O^+ și HO^- , proveniți din apă în urma ionizării acesteia. Au loc reacțiile primare:



și reacțiile secundare:



iar în soluție se stabilește echilibrul chimic:

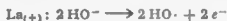


Prin urmare, în electroliza unei soluții diluate de NaOH are loc, de fapt, electroliza apei care este descompusă astfel în elementele sale componente, cantitatea de bază rămînînd constantă pe toată durata electrolizei.

Știindu-se că într-o soluție de H_2SO_4 se stabilesc echilibrele chimice :



să studiem electroliza acestei soluții. Au loc reacțiile primare :



și reacțiile secundare :



La tensiunea electrică, la care are loc electroliza acestei soluții, la anod se descarcă ionii HO^- și nicidecum ionii SO_4^{2-} , iar în soluție se stabilește echilibrul chimic :



astfel încât cantitatea de H_2SO_4 rămâne constantă. În electroliza acestei soluții se produce, de fapt, electroliza apei care este descompusă în elementele componente.

Ținându-se seama de cele amintite mai sus, se poate trage concluzia că ori de câte ori se electrolizează soluții diluate de acizi sau de baze, are loc, de fapt, electroliza apei, cantitatea de acid sau de bază din soluțiile respective rămânând constantă.

Cind este electrolizată o soluție diluată de AgNO_3 într-un electrolizor cu electrozi de platină, au loc reacțiile primare :



și reacțiile secundare numai la anod :



iar ionii H_3O^+ , rămași în soluție, interacționează cu ionii NO_3^- , formându-se HNO_3 :



De subliniat este faptul că Ag , fiind situat în dreapta dihidrogenului în seria activității metalelor, ionii Ag^+ se descarcă la catod și nicidecum ionii H_3O^+ . Prin urmare, în electroliza unei soluții de AgNO_3 , în condițiile amintite, Ag se depune la catod și O_2 gazos se degajă la anod.

În electroliza unei soluții de AgNO_3 într-un electrolizor cu anod de argint, acest electrod se dizolvă treptat, pînă la dispariția sa totală, deoarece atomii de Ag se transformă în ioni Ag^+ care trec în soluție. Au loc reacțiile :



Cantitatea de Ag depusă la catod este egală cu cea transformată în ioni la anod.

Variatele exemple de electroliză date mai sus subliniază în mod concret reacțiile de tip redox care au loc în acest proces fizico-chimic la ambii electrozi (reducere catodică + oxidare anodică). Despre legile și aplicațiile electrolizei se va vorbi în 9.3.

În strinsă legătură cu reacțiile de tip redox este noțiunea de *număr de oxidare* numit și *stare de oxidare*, *treaptă de oxidare* sau *valență electrochimică*. Astfel, numărul de oxidare (n.o.) al unui element din molecula oricărei substanțe este egal cu zero și se reprezintă prin această cifră scrisă sus și în dreapta simbolului chimic al elementului respectiv : Li^0 , Be^0 , Al^0 , H_2^0 , O_2^0 , F_2^0 , N_2^0 , P_4^0 , C^0 etc. Numărul de oxidare al unui element dintr-o moleculă sau dintr-un compus ionic se reprezintă printr-o cifră arabă, egală cu numărul sarcinilor electrice pozitive (+) sau negative (-), scrisă sus și în dreapta simbolului chimic. De exemplu, în CCl_4 , n.o. al carbonului este +4, iar al clorului -1 : $\text{C}^{+4}(\text{Cl}^{-1})_4$; în SiO_2 n.o. al siliciului este +4 și al oxigenului -2 : $\text{Si}^{+4}(\text{O}^{-2})_2$; în N_2O_3 n.o. al azotului este +3 și al oxigenului tot -2 : $(\text{N}^{+3})_2(\text{O}^{-2})_3$; în B_2O_3 , n.o. al borului este +3 și al oxigenului tot -2 : $(\text{B}^{+3})_2(\text{O}^{-2})_3$; în NaCl , n.o. al sodiului este +1 și al clorului -1 : $\text{Na}^{+1}\text{Cl}^{-1}$; în Na_2CO_3 , n.o. al sodiului este +1, al carbonului +4 și al oxigenului -2 : $(\text{Na}^{+1})_2\text{C}^{+4}(\text{O}^{-2})_3$; în $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, n.o. al potasiului este +1, al cromului +6 și al oxigenului -2 : $(\text{K}^{+1})_2(\text{Cr}^{+6})_2(\text{O}^{-2})_7$ ș.a.m.d. Din formulele amintite mai sus rezultă că *suma algebrică a n.o. ale elementelor dintr-o combinație chimică este nulă*. De exemplu, în $\text{C}^{+4}(\text{Cl}^{-1})_4$: $+4 + 4(-1) = 0$, în $(\text{B}^{+3})_2(\text{O}^{-2})_3$: $2(+3) + 3(-2) = 0$, în $(\text{Na}^{+1})_2\text{C}^{+4}(\text{O}^{-2})_3$: $2(+1) + 4 + 3(-2) = 0$ și în $(\text{K}^{+1})_2(\text{Cr}^{+6})_2(\text{O}^{-2})_7$: $2(+1) + 2(+6) + 7(-2) = 0$.

În unele combinații chimice n.o. al unui element este precedat de semnul plus, iar în altele de semnul minus. Astfel, hidrogenul are n.o. egal cu +1 în combinațiile sale chimice cu nemetalele ca, de exemplu, în H_2O , $(\text{H}^{+1})_2\text{O}^{-2}$, în H_2O_2 , $(\text{H}^{+1})_2(\text{O}^{-1})_2$ în H_2S , $(\text{H}^{+1})_2\text{S}^{-2}$ și în NH_3 , $\text{N}^{+3}(\text{H}^{+1})_3$; n.o. al hidrogenului este -1 în hidruri metalice ca, de exemplu, în hidruri ale metalelor alcaline $\text{M}^{+1}\text{H}^{-1}$ sau M^{+}H^{-} , în dihidruri ale metalelor alcalino-pămîntoase $\text{M}^{+2}(\text{H}^{-1})_2$ și în trihidruri ale lantanidelor $\text{M}^{+3}(\text{H}^{-1})_3$.

În unele combinații chimice n.o. al unui element are o valoare și în alte combinații chimice altă valoare. De exemplu, n.o. al carbonului este +2 în CO , $\text{C}^{+2}\text{O}^{-2}$, +4 în CO_2 , $\text{C}^{+4}(\text{O}^{-2})_2$ și -4 în CH_4 , $\text{C}^{-4}(\text{H}^{+1})_4$; în mod analog n.o. al oxigenului este -2 în H_2O , $(\text{H}^{+1})_2\text{O}^{-2}$, -1 în H_2O_2 , $(\text{H}^{+1})_2(\text{O}^{-1})_2$ și +2 în difluorura de oxigen, OF_2 , $\text{O}^{+2}(\text{F}^{-1})_2$.

Fluorul, fiind cel mai electronegativ dintre elemente, are n.o. egal cu -1 în toate combinațiile sale chimice ca, de exemplu, în monofluorură de clor $\text{Cl}^{+1}\text{F}^{-1}$, pentafluorură de iod, $\text{I}^{+5}(\text{F}^{-1})_5$, heptafluorură de iod, $\text{I}^{+7}(\text{F}^{-1})_7$, octafluorură de osmiu, $\text{Os}^{+8}(\text{F}^{-1})_8$ și în difluorura de oxigen, amintită mai sus.

N.o. al celorlalți halogeni este tot -1, exceptîndu-se combinațiile halogenilor între ei ca, de exemplu, în monofluorură de brom $\text{Br}^{+1}\text{F}^{-1}$, în trifluorură de brom $\text{Br}^{+3}(\text{F}^{-1})_3$, în pentafluorură de brom $\text{Br}^{+5}(\text{F}^{-1})_5$, în monoclorură de iod $\text{I}^{+1}\text{Cl}^{-1}$, în triclorură de iod, $\text{I}^{+3}(\text{Cl}^{-1})_3$ și în mono-

bromură de iod $I^{+1}Br^{-1}$. Sînt exceptați de la această regulă și unii oxizi ai halogenilor ca, de exemplu, dioxidul de clor ClO_2 , $Cl^{+4}(O^{-2})_2$, hexoxidul de clor Cl_2O_6 , $(Cl^{+6})_2(O^{-2})_6$ (lichid brun-roșcat care fumegă la aer, disociind complet în trioxid de clor ClO_3) și heptoxidul de clor Cl_2O_7 , $(Cl^{+7})_2(O^{-2})_7$.

Oxigenul este elementul cel mai electronegativ după fluor, avînd n.o. egal cu -2 în compuși ca, de exemplu, oxidul de sodiu, $(Na^{+1})_2O^{-2}$, dioxidul de titan, $Ti^{+4}(O^{-2})_2$, oxidul de diazot, $(N^{+1})_2O^{-2}$, oxidul de azot, $N^{+2}O^{-2}$, dioxidul de azot, $N^{+4}(O^{-2})_2$, pentoxidul de diazot, $(N^{+5})_2(O^{-2})_5$, hexoxidul de tetrafosfor, $(P^{+3})_4(O^{-2})_6$, decoxidul de tetrafosfor, $(P^{+5})_4(O^{-2})_{10}$, monoxidul de sulf, $S^{+2}O^{-2}$, dioxidul de sulf, $S^{+2}(O^{-2})_2$, trioxidul de sulf, $S^{+6}(O^{-2})_3$, trioxidul dicromic, $(Cr^{+6})(O^{-2})_3$, oxidul de diclor, $(Cl^{+1})_2O^{-2}$, heptoxidul de dimangan $(Mn^{+7})_2(O^{-2})_7$.

Deoarece suma algebrică a n.o. ale elementelor din ionul permanganat, $Mn^{+7}(O^{-2})_4$ este $+7 + 4(-2) = -1$, anionul respectiv este monovalent. În mod analog în anionul cromat $Cr^{+6}(O^{-2})_4$ suma algebrică a n.o. ale elementelor este $+6 + 4(-2) = -2$, astfel încît anionul cromat, CrO_4^{2-} , este divalent; în anionul fosfat $P^{+5}(O^{-2})_4$ suma algebrică a n.o. ale elementelor fiind $+5 + 4(-2) = -3$, anionul fosfat, PO_4^{3-} , este trivalent.

Reacțiile în care se produce un transfer de electroni, numite de aceea și reacții redox, sînt de trei feluri: reacții redox *interatomice* sau *intermoleculare*, reacții de *autoreducere-autooxidare* (de autoredox) și reacții redox *intramoleculare*. Unele dintre aceste reacții redox au fost exemplificate în 1.3.2. La exemplele date se mai pot adăuga și altele ca, de exemplu, cele care urmează.

— **Reacții redox interatomice sau intermoleculare.** În astfel de reacții transferul electronilor are loc între atomi, molecule sau ioni diferiți. De exemplu, cînd se oxidează Mg la MgO, transferul electronilor are loc de la atomii de Mg la cei de O:



Mg^0 este oxidat la starea de oxidare $+2$, pe seama dioxigenului O_2^0 care este redus la starea de oxidare -2 .

În combinarea dihidrogenului H_2 cu diclorul Cl_2 , transferul electronilor are loc de la atomii primului element la cei ai ultimului:



H_2 se oxidează la starea de oxidare $+1$, pe seama diclorului care se reduce la starea de oxidare -1 .

Reacția de substituție simplă dintre Fe^0 și $CuSO_4$ cu menționarea n.o. se reprezintă astfel:



în care atomul Fe^0 este oxidat la starea de oxidare Fe^{+2} din $\text{Fe}^{+2}\text{S}^{+6}(\text{O}^{-2})_4$, pe seama ionului Cu^{+2} care este redus la starea de oxidare zero, transferul electronilor avînd loc de la Fe^0 la Cu^{+2} . Acest transfer poate fi reprezentat și astfel :



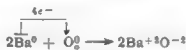
Deoarece CuSO_4 și FeSO_4 sînt compuși ionici, reacția de mai sus poate fi reprezentată și astfel :



sau



În mod analog oxidarea bariului cu menționarea n.o. se reprezintă prin ecuația :



Cei doi atomi de Ba se oxidează în BaO la starea de oxidare $+2$, pe seama celor doi atomi ai moleculei de dioxidigen care sînt reduși la starea de oxidare -2 , datorită celor patru electroni transferați ca în ecuația de mai sus. Oxidul de bariu, fiind un compus ionic, ecuația poate fi scrisă și astfel :



— **Reacții de autooxidare-autoreducere** Un exemplu de reacție de acest fel este reprezentat de autooxidarea unei molecule de HNO_2 la HNO_3 , pe seama a două molecule de HNO_2 care se autoreduc la două molecule de oxid de azot NO :



— **Reacții redox intramoleculare.** Oxidul diargentic, $\text{Ag}^+\text{O}^{2-}\text{Ag}^+$, se descompune la cald în Ag^0 și O_2^0 care se degajă :



Ionii de oxigen O^{2-} din compusul ionic numit oxid diargentic, $\text{Ag}^+\text{O}^{2-}\text{Ag}^+$, cedează electroni ionilor de Ag^+ , astfel încît ionii de oxigen se oxidează la dioxidigen O_2^0 , pe seama ionilor de Ag^+ care sînt reduși la atomi de Ag.

În mod analog cloratul de potasiu, K^+ClO_3^- , se descompune la cald în perclorat K^+ClO_4^- și clorură K^+Cl^- . Reacția redox intramoleculară se înțelege mai ușor dacă se menționează n.o. :



Astfel spus trei sferturi din cantitatea de KClO_3 se oxidează la KClO_4 , pe seama restului (1/4) de KClO_3 care este redus la KCl ; referindu-ne la atomii de Cl, se poate spune că dintre cei patru atomi de Cl^{+5} , trei se oxidează la Cl^{+7} , pe seama celui de-al patrulea, care este redus la Cl^{-1} ($4\text{Cl}^{+5} \rightarrow 3\text{Cl}^{+7} + \text{Cl}^{-1}$).

KClO_4 este redus, la rindul lui, la temperatură ridicată, la KCl , cu degajare de O_2^0 :



Mediul de reacție fiind acid, bazic sau neutru, există: *reacții redox în mediu acid, reacții redox în mediu bazic și reacții redox în mediu neutru.*

— **reacții redox în mediu acid:**

Anionul $\text{N}^{+5}(\text{O}^{-2})_3$ este redus în diferite moduri de diferite substanțe în cursul unor reacții ionice. De exemplu, anionul $\text{N}^{+5}(\text{O}^{-2})_3$ este redus la NO_2 :



la NO :



la N_2O :



la N_2^0 :



și la NH_4^+ :



Unele metale, situate în dreapta dihidrogenului, în seria *V o l t a - B e k e t o v*, se dizolvă în HNO_3 concentrat, pe care-l reduc la NO_2 și chiar în HNO_3 diluat care este redus la NO ; metalele din stînga dihidrogenului din aceeași serie ca, de exemplu, Zn și Mg se dizolvă în HNO_3 diluat, reducîndu-l parțial la N_2O , iar în HNO_3 foarte diluat se dizolvă, de asemenea, acidul fiind redus la ion NH_4^+ . Fe și Ni reduc HNO_3 diluat la NO , iar Co îl reduce la N_2 .

HNO_3 nu oxidează unele metale ca, de exemplu Au , Pt , Ir , Nb , Ta , W , însă oxidează majoritatea nemetalelor, reducîndu-se la NO .

Pentru a scrie ecuația reacției de oxidare a PbS cu HNO_3 diluat la temperatura obișnuită se menționează mai întîi formulele acestor compuși între care se pune semnul plus, semnul egal fiind înlocuit deocamdată printr-o săgeată:



Coefficientul reducătorului și cel al oxidantului se stabilesc, ținîndu-se seama de faptul că în PbS ionul S^{-2} , fiind reducător, cedează $2e^-$, oxidîndu-se la atom S^0 , iar ionul $\text{N}^{+5}(\text{O}^{-2})_3$ din molecula HNO_3 , primind $3e^-$, este redus la $\text{N}^{+2}\text{O}^{-2}$.



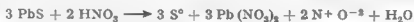
Scriîndu-se cifra 2 sub reducător și cifra 3 sub oxidant:



3 este coefficientul reducătorului și 2 coefficientul oxidantului:



Sint scrise apoi simbolurile și formulele produșilor de reacție :



În membrul al II-lea al ecuației chimice numărul ionilor $\text{N}^{+5}(\text{O}^{-2})_3$ fiind 6, pe lângă cele două molecule de HNO_3 necesare oxidării ionului S^{-2} la atom S^0 , în membrul I al ecuației sint necesare încă 6 molecule de HNO_3 :



În membrul I al ecuației existind 8 H^+ , numărul moleculelor de apă rezultate este 4. Prin urmare, ecuația chimică de mai sus trebuie scrisă astfel :



Pentru a scrie ecuația reacției de oxidare a PbS prin încălzire cu HNO_3 concentrat :



ionul S^{-2} din PbS fiind reducător, cedează în noile condiții 8 e^- , oxidându-se la $\text{S}^{+6}(\text{O}^{-2})_4$, iar ionul $\text{N}^{+5}(\text{O}^{-2})_3$, provenit din HNO_3 , primește 1 e^- și se reduce la $\text{N}^{+4}(\text{O}^{-2})_2$:



Scriindu-se cifra 8 sub reducător și cifra 1 sub oxidant :



ecuația respectivă trebuie scrisă :



— reacții redox în mediu bazic :

Pentru a scrie ecuația reacției dintre sulfitul disodic Na_2SO_3 și permanganatul de potasiu KMnO_4 în mediu bazic se menționează mai întâi în membrul I al ecuației formulele compuşilor amintiți, determinându-se n.o. ale principalelor elemente, reducătorul și oxidantul, precum și coeficienții acestora :



În Na_2SO_3 ionul $\text{S}^{+4}(\text{O}^{-2})_3$ fiind reducător, cedează 2 e^- , oxidându-se la ionul $\text{S}^{+6}(\text{O}^{-2})_4$ pe seama unei molecule de H_2O :



În $\text{KMn}^{+7} \text{ O}_4$ ionul $\text{Mn}^{+7}(\text{O}^{-2})_4$, fiind oxidant, primește 1 e^- , fiind redus la ionul $\text{Mn}^{+6}(\text{O}^{-2})_4$:



Scriindu-se cifra 2 sub reducător și cifra 1 sub oxidant :



coeficienții sînt :

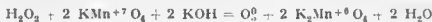


Se menționează formulele produșilor de reacție :



coeficientul 2 al KOH fiind dat de diferența (4 - 2), dintre cei 4K⁺ din membrul al II-lea și cei 2 K⁺ din membrul I al ecuației chimice.

Reacția chimică a H₂O₂ și KMnO₄ în mediu bazic :



și cea dintre MnO₂, KNO₃ și KOH (prin topirea acestor compuși) :



sînt tot exemple de reacții redox în mediu bazic.

— reacții redox în mediu neutru :

Pentru a scrie ecuația reacției dintre Na₂SO₃ și KMnO₄ în mediu neutru (apos) se menționează mai întii formulele acestor compuși :



În Na₂SO₃ ionul S⁺⁴(O⁻²)₃, fiind reducător, cedează 2 e⁻ și trece în ionul S⁺⁶(O⁻²)₄ pe seama unei molecule de H₂O, iar în KMnO₄ ionul Mn⁺⁷(O⁻²)₄, fiind oxidant, primește 3 e⁻ în mediu neutru, reducîndu-se la Mn⁺⁴O₂.



Scriindu-se cifra 2 sub reducător și cifra 3 sub oxidant :



coeficienții sînt 3 și respectiv 2 :



Reacția dintre aluminiu și clorura de cupru divalent este un exemplu de reacție redox tot în mediu neutru dar fără participarea apei :



În această reacție redox Al este oxidat de CuCl₂ în mediu neutru dar neapos la AlCl₃, pe seama CuCl₂ care este redusă la Cu[·].

Reacțiile redox din sol au o însemnătate deosebită din punct de vedere energetic : în sol predomină procesele oxidante, în care energia este eliberată, spre deosebire de plantele verzi, de exemplu, în care predomină procesele reducătoare, de-a lungul cărora energia este consumată. Diferența poate fi concretizată cu ajutorul unui fir de platină. Astfel, într-un mediu oxidant firul respectiv se încarcă electric pozitiv, iar într-un mediu reducător se încarcă electric negativ.

În partea de jos a unui tub în formă de U (fig. 9) există o soluție de K_2SO_4 în agar-agar, în ramura *a* o soluție apoasă de $FeSO_4$ și în ramura *b* a tubului o soluție apoasă de $KMnO_4$. Introducându-se în cele două ramuri *a* și *b* câte un fir de platină, se formează o *pilă redox* care se reprezintă astfel:



în care $(-)$ și $(+)$ reprezintă electrozii de platină iar liniile verticale suprafețele de separare dintre soluțiile respective. Unindu-se între ele cele două fire de platină printr-un conductor metallic, se produce un curent electric, fapt care este constatat cu ajutorul unui galvanometru (*G*), intercalat în circuitul respectiv.

Existența curentului electric în *pila redox* de mai sus se datorește faptului că ionul Fe^{2+} , fiind reducător, cedează $1 e^-$, transformându-se în Fe^{3+} :



Datorită acestui fapt firul de platină introdus în soluția apoasă de $FeSO_4$ se încarcă electric negativ. În cealaltă ramură, datorită electronilor cedați de firul de platină în soluția apoasă de $KMnO_4$, firul respectiv se încarcă electric pozitiv.

Anionul $Mn^{+7}(O^{2-})_4$, fiind oxidant, primește $5e^-$, transformându-se în ion Mn^{+2} :

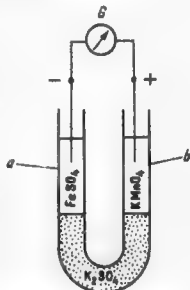


Fig. 9. Pilă redox.

Firul de platină din soluția reducătoare de $FeSO_4$ devine pol negativ și cel din soluția oxidantă pol pozitiv.

În alcătuirea oricărui sistem redox intră un oxidant, format din ioni cu valență mare, și un reducător, alcătuit din ioni cu valență mică; în orice reacție redox electronii trec de la reducător la oxidant.

Potențialul redox, E_{redox} , este influențat atât de compoziția chimică a reducătorului și oxidantului cit și de concentrația lor. De exemplu, în reacția redox:



activitatea ionilor Fe^{3+} fiind cu atât mai accentuată, cu cit în concentrația lor în soluție este mai mare și cea a ionilor Fe^{2+} mai mică. Din această cauză potențialul redox al sistemului considerat este cu atât mai mare, cu cit valoarea raportului Fe^{3+}/Fe^{2+} este mai mare.

Fizicianul german **Walther Hermann Nernst** a exprimat dependența potențialului redox în funcție de factorii cuprinși în relația ce-i poartă numele:

$$E_{redox} = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\text{produsul activităților speciilor oxidate}}{\text{produsul activităților speciilor reduse}}, \quad (8)$$

în care :

E_{redox} este potențialul redox exprimat în volți;
 E° — potențialul redox standard, produsul activităților speciilor oxidate fiind egal cu produsul activităților speciilor reduse și de aceea :

$$\ln \frac{\text{produsul activităților speciilor oxidate}}{\text{produsul activităților speciilor reduse}} = 0$$

astfel încît $E_{redox} = E^\circ$
 R — constanta universală a gazelor perfecte = $8,315 \cdot 10^7$ erg/mol $^\circ$ K
 T — temperatura absolută = $273,16 + t^\circ$;
 z — numărul electronilor primiți sau cedați la electrozi sau numărul de faraday (96494 coulombi), necesari pentru oxidarea și respectiv pentru reducerea unui mol;
 F — cantitatea de electricitate transportată de un echivalent-gram adică un faraday.

După înlocuirea constantelor din relația de mai sus cu valorile lor numerice și după trecerea de la logaritmi naturali la cei zecimali, se obține :

$$E_{redox} = E^\circ + \frac{0,058}{z} \lg \frac{\text{produsul activităților speciilor oxidate}}{\text{produsul activităților speciilor reduse}} \quad (9)$$

În cazul reacției redox :



potențialul redus este dat de relația :

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ + 0,058 \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \quad (10)$$

Deoarece potențialul redox standard al sistemului $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ este egal cu $0,77$ volți, se mai poate scrie :

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 + 0,058 \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \quad (11)$$

Dacă în reacția redox, scrisă în lumina teoriei ionilor :



se înlocuiește pentru simplificare, anionul $\text{Mn}^{+7}(\text{O}^{2-})_4$ prin MnO_4^- , potențialul redox este dat de relația :

$$E_{\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+/\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}} = E_{\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+/\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}}^\circ + \frac{0,058}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}] [\text{H}_2\text{O}]^4} \quad (12)$$

Întrucît $[\text{H}_2\text{O}]^4$ este practic constantă, se mai poate scrie :

$$E_{\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+/\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}} = E_{\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+/\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}}^\circ + \frac{0,058}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \quad (13)$$

Potențialul standard, $E_{\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+/\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}}$ fiind egal cu 1,52 volți, se poate scrie :

$$E_{\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+/\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}} = 1,52 + \frac{0,058}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \quad (14)$$

În soluția de la catod în care cationii Fe^{2+} sint oxidați la cationi Fe^{3+} , electrodul se comportă ca în cazul în care ar fi încărcat cu dioxidigen, iar în soluția de la anod unde anionii MnO_4^- sint reduși la cationi Mn^{2+} , electrodul se comportă ca în cazul în care ar fi încărcat cu dihidrogen. Se formează astfel o *pilă de gaz* cu dioxidigen și dihidrogen.

Presiunea dihidrogenului este cu atât mai mare, cu cât mediul este mai puternic reducător și viceversa.

Capacitatea redox a unui sistem se exprimă prin intermediul noțiunii $r\text{H}$ care reprezintă *logaritmul cu semnul minus (cologaritmul) al presiunii dihidrogenului exprimată în atmosfere* :

$$r\text{H} = - \lg p_{\text{H}_2} = \lg \frac{1}{p_{\text{H}_2}} \quad (15)$$

Cînd $p_{\text{H}_2} < 1 \text{ atm}$, $r\text{H} > 0$; cînd $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$, $r\text{H} = 0$ și cînd $p_{\text{H}_2} > 1$, $r\text{H}$ este cu atât mai mic, cu cât mediul este mai reducător.

În desfășurarea proceselor enzimactice din sol și, în general, din orice mediu de viață este indispensabilă cunoașterea $r\text{H}$ -ului. Pe de altă parte microorganismele trăiesc numai în medii de viață de un anumit $r\text{H}$. Această mărime definitorie pentru orice mediu de viață se determină pe cale *colorimetrică* sau pe cale *potențiometrică*.

Pentru determinarea $r\text{H}$ -ului pe cale colorimetrică se utilizează indicatori colorați care își pierd culoarea prin reducere și se recolorează prin oxidare (albastru de metilen, derivați sulfonici ai indigoului etc.). De exemplu, albastrul de metilen se decolorează la un $r\text{H} = 15$ în cazul în care presiunea dihidrogenului este egală cu 10^{-15} atm . Cu ajutorul derivaților sulfonici ai indigoului se pot determina valori mai mici ale $r\text{H}$ -ului : derivatul său *tetrasulfonic* se decolorează la un $r\text{H} = 14-13$, derivatul său *trisulfonic* se decolorează la un $r\text{H} = 11-10$, iar derivatul său *disulfonic* la un $r\text{H} = 9$.

1.4. OBIECTUL CHIMIEI

Chimia este una dintre științele experimentale, fundamentale, ale naturii în care sint cercetate starea naturală a substanțelor definite, compoziția, structura, proprietățile și transformările lor în alte substanțe definite, legile care stau la baza acestor transformări, precum și utilizarea substanțelor în cercetarea științifică, în tehnică și în viața de zi cu zi.

Amplul program de dezvoltare a industriei chimice românești se datorește politicii partidului și statului nostru, izvorită din cerințele unei societăți multilateral dezvoltată pentru construirea căreia întregul popor s-a angajat cu forțe uriașe în toate sectoarele vieții materiale și spirituale. Industria chimică din țara noastră a cunoscut o dinamică nemaîntîlnită

la vreo altă ramură industrială, atingind în ultimii ani ritmuri de dezvoltare superioare față de celelalte ramuri.

Pe harta industrială a țării au apărut adevărate „cetăți“ ale chimiei moderne.

1.4.1. RAMURILE CHIMIEI

Chimia *anorganică* (neorganică, minerală) și chimia *organică* sunt cele două ramuri principale ale acestei științe experimentale.

În chimia anorganică se studiază elementele chimice și cele aproximativ 600 000 compuși ai acestora, cu excepția compuşilor carbonului, în număr de aproape 2 400 000 care sunt cercetați în chimia organică.

Scindarea chimiei în chimie anorganică și organică se datorește concepției *vitaliste* care a dăinuit în lumea oamenilor de știință până în secolul al XIX-lea. În lumina acestei concepții, compușii organici luau naștere numai în organismul viu, sub acțiunea unei forțe necunoscute, pe care *vitaliștii* o numeau *forță vitală*. Sinteza acidului oxalic și cea a ureei, efectuate de chimistul german Friedrich Wöhler în 1824 și respectiv în 1828 din compuși anorganici, au infirmat această concepție greșită, dovedind că între cele două ramuri ale chimiei, chimia anorganică și chimia organică, nu există vreo prăpastie — așa cum susținuseră vitaliștii — legile chimiei fiind valabile în orice ramură a acesteia.

La interferența chimiei cu celelalte științe ale naturii au luat naștere și s-au dezvoltat *științele de graniță* (limitrofe sau de contact): *fizica chimică* între fizica nucleară și chimie, *chimia fizică* între chimie și fizica moleculară, *biochimia* între chimie și biologie, *geochimia* între chimie și geologie, precum și *biogeochimia* între chimie, biologie și geologie.

Chimia fizică utilizează în mare măsură metodele de investigație ale fizicii și matematicii. Anumite capitole ale chimiei fizice au devenit în ultima perioadă discipline independente, cum sunt, de exemplu, *Structura materiei*, *Cinetica reacțiilor chimice*, *Termochimia*, *Electrochimia*, *Radiochimia*, *Fotochimia*, *Magnețochimia*, *Chimia cuantică*.

Din Structura materiei s-au desprins *Cristalochimia* și *Chimia fizică a sistemelor dispersate* (denumită uneori în mod neștiințific și chimie coloidală), prima cercetind materia în stare cristalină și ultima *sistemele coloidale*, adică acele sisteme, ale căror particule au un diametru cuprins între 1 și 100 milimicroni (nanometri).

Cinetica reacțiilor chimice cercetează mecanismele de reacție și metodele de măsurare a vitezelor de reacție.

Schimburile de căldură și legile potrivit cărora acestea au loc în cursul reacțiilor chimice, precum și metodele necesare pentru măsurarea căldurii de reacție sunt studiate în termochimie.

Procesele electrochimice care au loc la trecerea curentului electric prin soluții și topituri, în cursul cărora energia chimică și cea electrică se transformă una într-alta, reprezintă laolaltă obiectul electrochimiei.

Radiochimia cercetează procesele chimice, determinate de transformările elementelor radioactive și razele emise de astfel de elemente, pro-

cedeele prin care se obțin radioizotopi și molecule marcate, precum și măsurile necesare pentru preîntâmpinarea iradierii celor care lucrează în prezența acestor raze.

Reacțiile chimice inițiate sau accelerate de razele luminoase și mai ales de cele ultraviolete constituie obiectul fotochimiei.

Corelația care există între structura și proprietățile magnetice ale substanțelor este cercetată în magnetochimie. Cu ajutorul magnetochimiei se dozează unele elemente chimice și se cercetează structura anumitor compuși organici.

Cu ajutorul chimiei cuantice se calculează stările energetice ale atomilor și moleculelor, precum și legăturile chimice, ajutându-ne să prevedem reactivitatea chimică a substanțelor în funcție de structura și proprietățile lor.

Din chimie s-au desprins pe lângă chimia anorganică și chimia organică și alte ramuri care, în ultima perioadă, au devenit discipline independente: *chimia analitică, chimia tehnologică, agrochimia, chimia farmaceutică, chimia produselor alimentare, chimia combinațiilor complexe, chimia coloranților, chimia silicaților, chimia materialelor plastice, chimia pesticidelor, chimia alcaloizilor* etc.

Metodele de analiză cu ajutorul cărora pot fi recunoscute calitatea și cantitatea elementelor dintr-un compus chimic sau dintr-un amestec sînt cercetate în chimia analitică. Această ramură a chimiei se împarte în două părți: *analiza calitativă și analiza cantitativă*.

Cu ajutorul metodelor analizei calitative se recunoaște doar felul elementului din amestecul sau din combinația chimică de analizat, în timp ce prin intermediul metodelor analizei cantitative se determină și cantitatea elementelor.

Metodele analizei cantitative sînt de trei feluri: *gravimetrice, volumetrice și fizice*.

Analiza gravimetrică (gravimetria) constă în separarea elementului care ne interesează de elementele însoțitoare printr-un mijloc oarecare (precipitare, distilare etc.), urmată de cîntărirea acestuia la o *balanță analitică* fie ca atare, fie sub forma unui compus chimic definit.

Analiza volumetrică (volumetria) se referă la măsurarea volumului unei soluții de concentrație cunoscută care, reacționînd cantitativ cu soluția de analizat de aceeași *normalitate* se poate doza substanța căutată. Evidențierea punctului final al reacției se face prin :

— *viraj* (schimbarea culorii), cînd în analiza volumetrică se folosesc *indicatori* ;

— schimbarea *potențialului* electric în *analiza potențimetrică* a soluțiilor sau a *conductibilității* electrice în *analiza lor conductometrică*.

Gaz-volumetria (analiza gazelor sau *gazometria*) este o parte a volumetriei care se referă la metodele de măsurare a volumului unui gaz dintr-un amestec.

În grupul *metodelor fizice* intră metode optice : *refractometria, polarimetria, colorimetria, spectrofotometria, spectrometria de microunde* (spectre de rotație), *spectrometria în infraroșu și Raman* (difuzia combinată a luminii) (spectre de vibrație-rotatie), *spectrometria în ultraviolet și vizibil* (spectre electronice), *spectre de fluorescență și fosforescență* ; metode *magnetice* : *măsurarea susceptibilității magnetice ; spectrometria de rezonanță*

electronică de spin (RES), spectrometria de rezonanță magnetică nucleară (RMN); alte metode sînt : metode cromatografice (cromatografia în fază de vapori sau cromatografia de gaze, cromatografia în strat subțire etc.), spectrometria de masă, metoda marcării cu izotopi radioactivi etc.

Tot în grupul metodelor fizice sînt incluse : *conductometria, dielcometria, potențiometria, radiometria etc.*

Procesele chimice-industriale și metodele folosite pentru transformarea dirijată a materiilor prime din natură sînt incluse în *chimia tehnologică*. În funcție de felul substanțelor, anorganice și organice, chimia tehnologică are două părți : chimia tehnologică *anorganică* și chimia tehnologică *organică*.

În ultimele decenii a luat ființă și *chimia nucleară*, în care sînt studiate procesele care au loc în timpul bombardării nucleelor atomice cu diferite particule, așa-zise *elementare*, accelerate prin intermediul unor puternice *acceleratoare de particule*. Sintetizarea elementelor cu $Z = 93-106$ și a radioizotopilor celorlalte elemente constituie, de asemenea, unul dintre obiectivele chimiei nucleare.

1.4.2. TEORIA ATOMO-MOLECULARĂ ȘI LEGILE COMBINAȚIILOR CHIMICE

1.4.2.1. Teoria atomo-moleculară

Teoria corpusculară a structurii materiei a fost fundamentată de Mihail Vasilievici Lomonosov (1711—1765) în cartea sa *Elemente de chimie matematică*, publicată în 1741. În această teorie M. V. Lomonosov considera că la alcătuirea materiei intră particule foarte mici numite *elemente* (atomii actuali) și particule mai mari numite *corpusele* (moleculele actuale); corpusele identice sînt formate din același fel de elemente, unite în același mod și în același număr, iar corpusele diferite sînt alcătuite din elemente diferite, unite în mod diferit și în număr diferit.

John Dalton (1766—1844), pe baza unor cercetări anterioare, efectuate de J. B. Richter, L. J. Proust și W. H. Wollaston, a descoperit și verificat în 1803, cu ajutorul atomismului, legea proporțiilor multiple, despre care se va vorbi în 1.4.2.4. Concepția sa atomistă era axată pe următoarele idei : orice element chimic este format dintr-un singur fel de atomi (adică din atomi cu același număr atomic Z) ; atomii identici au aceeași formă, aceeași mărime și aceeași masă ; substanțele sînt alcătuite și din *atomi compuși* (moleculele actuale) și aceștia, la rîndul lor, sînt formați din *atomi simpli* (atomii actuali) care sînt indivizibili ; unirea atomilor simpli se face în proporțiile cele mai simple. Concepția atomistă a lui J. Dalton deși îmbrăca haina materialismului, avea un caracter profund *meccanicist* și *metafizic*, ca pe vremea lui Democrit, deoarece era axată pe indivizibilitatea și respectiv pe imuabilitatea atomilor.

Cu toate că atomismul antic apăruse în urmă cu 25 de veacuri, existența atomilor a fost dovedită experimental abia la sfîrșitul secolului trecut și începutul celui actual, cu prilejul marilor descoperiri efectuate în domeniul fizicii. Astfel, cu ajutorul descărcărilor electrice în gaze

rarefiate, au fost descoperite *razele catodice*, alcătuite din electroni în deplasare, și *razele canal*, formate din ionii pozitivi ai gazului existent în tubul de descărcare. Cînd în acest tub se află dihidrogen, razele canal sînt formate numai din ioni H^+ numiți și *protoni*. Cu ajutorul descărcărilor electrice în gaze rarefiate s-a dovedit experimental existența atât a atomilor cît și a electronilor și protonilor din interiorul lor. Existența razelor catodice și canal a infirmat teza mecanicistă a indivizibilității atomilor.

Descoperirea dezintegrării radioactive naturale în cursul căreia atomii elementelor radioactive se transformă spontan în atomi ai altor elemente, emițîndu-se în același timp raze radioactive (α , β și γ) a infirmat pe deplin teza metafizică a imuabilității atomilor.

Prin intermediul efectelor *foto-* și *termoelectric* s-a dovedit experimental că electronii intră în alcătuirea tuturor atomilor.

Descoperirea nucleului atomic se datorește unei experiențe efectuate în 1911 de Ernest Rutherford (1870—1937), prin care acesta a deviat razele α , emise de poloniu, la trecerea lor prin foițe metalice. Pe această experiență epocală a fost fundamentat *modelul planetar* al atomului numit și *modelul atomic* al lui E. Rutherford, care a luat locul *modelului atomic* al lui J. J. Thomson, numit și *modelul atomic static*. Ulterior s-a ajuns la concluzia că și nucleul atomic, la rîndul lui, are o structură complexă, fiind format din neutroni și protoni.

Prin cercetările unui mare număr de cercetători ca, de exemplu, M. V. Lomonosov, J. Dalton, A. Avogadro, S. Cannizzaro, A. M. Butlerov și D. I. Mendeleev s-a conchis că atomii și moleculele intră în alcătuirea materiei ca particule distincte, luînd naștere astfel și dezvoltîndu-se treptat teoria atomo-moleculară. Noțiunea de moleculă a fost introdusă pentru prima oară în jurul anului 1860, datorită mai ales cercetărilor efectuate de chimistul italian Stanislao Cannizzaro pe care le-a prezentat la congresul internațional al chimiștilor de la Karlsruhe.

Existența moleculelor poate fi dedusă prin observarea atentă a unora dintre fenomenele înconjurătoare. Astfel, între moleculele din aceeași substanță se manifestă atracția numită *coeziune*, care imprimă substanței respective o anumită *stare de agregare*. În funcție de coeziune (mare, mică și foarte mică, aproape nulă), starea de agregare este solidă, lichidă și respectiv gazoasă. Moleculele, ca și atomii, se află în mișcare necontenită. Viteza moleculelor crește cu temperatura, iar aceasta din urmă, la rîndul ei, crește cu viteza moleculelor. Deplasarea moleculelor poate fi dedusă din observarea atentă a unor fenomene, cum sînt, de exemplu, *difuziunea* substanțelor, *comprimarea* gazelor, *mișcarea browniană* etc. Astfel, dacă vin în contact două gaze, lichide sau solide, moleculele acestora se vor răspîndi unele printre altele în tot spațiul pe care-l au la dispoziție, rezultînd în cele din urmă amestecurile următoare: G în G , L_1 în L_2 și S_1 în S_2 . Difuziunea reciprocă a moleculelor se produce cel mai repede de la amestecarea gazelor, încet la amestecarea lichidelor miscibile și cel mai încet la suprafața de contact a substanțelor solide. Asupra difuziunii își exercită influența nu numai starea de agregare a substanțelor, ci și temperatura. Astfel, s-a constatat că difuziunea are loc cu atât mai repede, cu cît temperatura este mai ridicată.

1.4.2.2. Legea conservării masei

Această lege a fost enunțată în 1775 de Antoine Laurent Lavoisier (1743—1794): *în natură nimic nu se pierde, nimic nu se creează, totul se transformă*. De fapt legea conservării masei fusese descoperită încă din 1748 de M. V. Lomonosov, dar prioritatea acestuia s-a aflat mult mai târziu, după ce lucrările sale științifice au fost cunoscute. În mod analog legea conservării energiei a fost descoperită în mod independent de M. V. Lomonosov în 1758 și de Julius Robert von Mayer în 1842.

Legea conservării masei se enunță și astfel: *suma maselor substanțelor intrate într-o reacție chimică este egală cu suma maselor substanțelor rezultate*. Formula moleculară a unei substanțe reprezentând, de fapt, o moleculă-gram din substanța respectivă, prin rotunjirea cifrelor se poate scrie:



sau generalizându-se:

$$m_1 + m_2 + m_3 + \dots = m'_1 + m'_2 + m'_3 + \dots \quad (16)$$

în care m_1, m_2, m_3, \dots sint masele substanțelor reactante și m'_1, m'_2, m'_3, \dots masele produșilor de reacție.

H. Landolt a verificat experimental această lege în 1908 cu ajutorul unui tub de sticlă bifurcat ce-i poartă numele (tub Landolt), al unor soluții de AgNO_3 și NaCl și al unei balanțe: a introdus prima soluție într-o ramură a tubului și ultima soluție în cealaltă ramură, cîntărind tubul înainte și după amestecarea soluțiilor, adică înainte și după reacția:



Astfel a constatat că masa tubului a rămas constantă.

Lorand Eötvös a verificat aceeași lege în 1909 cu balanța sa de torsiune, determinările fiind făcute asupra unor mase de aproape 1 kg cu o eroare procentuală de 10^{-6} — 10^{-7} . Aceste abateri sint sub limita de sensibilitate a balanțelor analitice actuale, astfel încît, în cazul reacțiilor chimice obișnuite, legea conservării masei își menține valabilitatea. Deoarece orice reacție chimică este însoțită de absorbție sau degajare de energie, în urma reacțiilor chimice se produce o variație a masei sistemului, pe care o compensează variația energiei sale potențiale.

Relația dintre masă și energie, potrivit teoriei relativității restrînse, elaborată de Albert Einstein este:

$$E = mc^2 \quad (17)$$

în care c este viteza luminii. Prin urmare, pentru orice variație ΔE a energiei unui sistem corespunde o variație Δm a masei acestuia:

$$\Delta E = \Delta mc^2, \quad (18)$$

de unde

$$\Delta m = \frac{\Delta E}{c^2}. \quad (19)$$

Dacă reacția $m_1 + m_2 = m_3$ este însoțită de variația ΔE a energiei, legea conservării masei se reprezintă astfel :

$$m_1 + m_2 = m_3 \pm \Delta E. \quad (20)$$

ΔE se însumează când reacția este *endoergică*, adică energia este absorbită și se scade când reacția este *exoergică*, adică energia este degajată. Astfel, în reacția dintre 2g H_2 și 16 g O_2 nu rezultă $18\text{ g H}_2\text{O}$, ci $18 - 3,2 \cdot 10^{-9}\text{ g}$, deoarece reacția fiind exoergică, se degajă o cantitate de căldură egală cu $285\,494\text{ J}$ sau $68\,300$ calorii mici.

Variația masei raportată la kmol este :

$$\Delta m = \frac{285\,494\text{ kJ}}{(3 \cdot 10^3)\text{ m}^3/\text{s}^2} = 31\,721 \cdot 10^{-10}\text{ kg} = 31\,721 \cdot 10^{-13}\text{ g} \approx 3,2 \cdot 10^{-9}\text{ g}$$

Variațiile masei produse în cursul reacțiilor chimice, fiind sub limita de sensibilitate a balanțelor analitice, pot fi neglijate.

Pe de altă parte, în cazul reacțiilor nucleare, în care variațiile energiei sînt de miliarde de ori mai mari decît cele din reacțiile chimice se aplică relația :

$$m_1 + m_2 = m_3 \pm \Delta E.$$

De exemplu, în cazul bombardării nucleelor de Li cu protoni se formează particule α cu degajarea unei energii de $17,3\text{ MeV}^1$:



micșorarea masei totale fiind de $0,018697\text{ g}$:

$$7,01600\text{ g} + 1,007897\text{ g} \longrightarrow 2 \cdot 4,00260\text{ g} = 0,018697\text{ g}.$$

Referindu-ne la reacțiile nucleare, legea conservării masei trebuie enunțată astfel : *suma maselor substanțelor intrate în reacție este egală cu suma maselor produșilor de reacție plus micșorarea masei corespunzătoare energiei eliberate.*

1.4.2.3. Legea constanței compoziției

Compoziția oricărei combinații chimice este independentă de modul ei de formare. De exemplu, HCl obținut prin combinare :



¹ Megaelectronvoltul (MeV) = 10^6 eV . Electronvoltul (eV) este energia primită de electron cînd parcurge liber o diferență de potențial de un volt. Electronul avînd sarcina $1,602 \cdot 10^{-19}\text{ C}$ (coulombi), electronvoltul poate fi exprimat în J (jouli), ergi sau calorii : $1\text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19}\text{ J} = 1,602 \cdot 10^{-19} \cdot 10^7\text{ erg} = 1,602 \cdot 10^{-12}\text{ erg} = 3,827 \cdot 10^{-20}\text{ cal}$. Multiplii electronvoltului sînt : kiloelectronvoltul (keV) = 10^3 eV , megaelectronvoltul și gigaelectronvoltul (GeV) = $10^9\text{ MeV} = 10^6\text{ keV} = 10^9\text{ eV}$.

Un mol de electroni, adică N electroni (N fiind numărul lui Avogadro, $6,0225 \cdot 10^{23}$) care parcurg liber o diferență de potențial de un volt, are o energie de $1\text{ eV} \times N = 3,827 \cdot 10^{-20} \cdot 6,0225 \cdot 10^{23} = 23,0481075 \cdot 10^3 = 23\,048\text{ cal/mol}$.

are aceeași compoziție cu cel obținut, de exemplu, prin tratarea NaCl cu H_2SO_4 :



În reacția de formare a HCl două părți în masă H_2 se combină cu 71 părți în masă Cl_2 și rezultă 73 părți în masă HCl, în care 2 și 71 reprezintă în cifre rotunjite câte un mol de H_2 și respectiv Cl_2 . În general $2n$ părți în masă H_2 se combină cu 71 n părți în masă Cl_2 și rezultă 73 n părți în masă HCl. Deci oricare ar fi masele de H_2 și Cl_2 , aceste elemente se combină totdeauna în proporția: $2 : 71 = 1 : 35,5$. Altfel spus între masele de H_2 și Cl_2 care se combină între ele, există totdeauna același *raport de combinare*:

$$\frac{\text{H}_2}{\text{Cl}_2} = \frac{2}{71} = \frac{1}{35,5}.$$

În funcție de raportul de combinare $1 : 35,5$ combinarea de mai sus se reprezintă prin ecuația:



Dacă la o parte în masă H_2 se iau 37 părți în masă Cl_2 , combinarea celor două elemente are loc în același raport: $1 : 35,5$, partea de Cl_2 în exces rămânând necombinată. Când la 35,5 părți în masă Cl_2 se iau 2 părți în masă H_2 , combinarea elementelor respective are loc în același raport $1 : 35,5$, partea de H_2 în exces combinându-se cu O_2 din aer cu formare de H_2O .

Legea constanței compoziției se numește și legea proporțiilor definite în masă, a fost descoperită de chimistul francez Louis Joseph Proust în 1799 și se enunță astfel: *compoziția unei combinații chimice este aceeași, indiferent de modul în care a fost preparată, fiind formată din aceleași elemente chimice, combinate în proporții de masă constante*. Această lege se poate enunța și astfel: *când elementele A și B se combină între ele formând combinația chimică AB, raportul de combinare, A : B este constant*¹. Din legea constanței compoziției s-a desprins noțiunea de *echivalent chimic*.

1.4.2.3.1. Echivalenți chimici. Analizându-se combinațiile chimice ale hidrogenului cu diferite elemente, se constată că între hidrogen și elementele chimice respective există următoarele raporturi de combinare: în HCl, $1 : 35,5$, în H_2O , $1 : 8$, în H_2O_2 , $1 : 16$, în H_2S , $1 : 16$, în NH_3 , $1 : 4,66$, în CH_4 , $1 : 3$ ș. a. m. d.

Prin urmare, o parte în masă de hidrogen se combină cu n părți în masă, exprimate cifric, din alte elemente chimice.

¹ Între descoperitorul legii constanței compoziției și compatriotul său chimistul Claude Louis Berthollet s-au purtat discuții în scris în anii 1799—1806. În timp ce Proust considera că elementele se combină între ele numai în proporții definite, raportul lor de combinare fiind constant, Berthollet susținea contrariul.

În prezent există o serie de cazuri în care se verifică ambele puncte de vedere. Din această cauză compuşii a căror compoziție chimică este constantă se numesc proustidici, spre deosebire de alți compuşii ca, de exemplu, aliajele, cristalele mixte, FeS etc. a căror compoziție chimică este variabilă și se numesc bertholidici sau daltonici, datorită aportului lui John Dalton la fundamentarea științifică a acestei legi

Numărul n al părților în masă dintr-un element care se combină sau înlocuiesc o parte în masă de hidrogen se numește echivalent chimic în raport cu hidrogenul.

Echivalentul chimic al oricărui element din sistemul periodic se reprezintă prin litera E , avînd ca indice simbolul chimic al elementului respectiv. De exemplu, în HCl , $E_{\text{Cl}} = 35,5$, în H_2O , $E_{\text{O}} = 8$, în H_2O_2 , $E_{\text{O}} = 16$, în H_2S , $E_{\text{S}} = 16$, în NH_3 , $E_{\text{N}} = 4,66$, în CH_4 , $E_{\text{C}} = 3$.

Cantitatea exprimată în grame, numeric egală cu echivalentul chimic se numește echivalent-gram. De exemplu, în HCl un echivalent-gram de clor reprezintă 35,5 g clor, în H_2O un echivalent-gram de oxigen reprezintă 8 g oxigen ș.a.m.d.

Cînd un element oarecare nu se combină cu hidrogenul, echivalentul acestuia se determină pe cale indirectă sau se calculează în raport cu oxigenul al cărui echivalent chimic este 8.

Numărul n al părților în masă dintr-un element care se combină sau înlocuiesc 8 părți în masă de oxigen se numește echivalent chimic în raport cu oxigenul. Contopindu-se definiția echivalentului în raport cu hidrogenul, cu cea a echivalentului în raport cu oxigenul, se poate scrie:

Numărul n al părților în masă dintr-un element care se combină sau înlocuiesc o parte în masă de hidrogen sau 8 părți în masă de oxigen se numește echivalent chimic în raport cu hidrogenul și cu oxigenul.

Pe cale experimentală s-a dovedit existența legii echivalențelor: elementele se combină între ele și se înlocuiesc reciproc în cantități proporționale cu echivalenții chimici.

Echivalentul chimic E al unui element se află împărțindu-se masa sa atomică relativă A la valența sa stoechiometrică¹ v :

$$E = \frac{A}{v}. \quad (21)$$

$$\begin{aligned} \text{De exemplu, în cifre rotunjite: } E_{\text{F}} &= \frac{19}{1} = 19; \quad E_{\text{F}_{\text{III}}} = \frac{31}{3} = 10,33; \\ E_{\text{F}_{\text{IV}}} &= \frac{31}{5} = 6,2; \quad E_{\text{Zn}} = \frac{65}{2} = 32,5; \quad E_{\text{Fe}_{\text{II}}} = \frac{56}{2} = 28; \quad E_{\text{Fe}_{\text{III}}} = \\ &= \frac{56}{3} = 18,66; \text{ ș.a.m.d.} \end{aligned}$$

Echivalentul chimic al unei combinații chimice este numărul corespunzător cantității de substanță care interacționează fie cu un gram de hidrogen, fie cu 8 grame de oxigen sau cu un echivalent-gram din orice substanță. Astfel, echivalentul chimic al unui acid se calculează împărțindu-se masa sa moleculară relativă la numărul ionilor H^+ , pe care îi eliberează o moleculă a acestuia în soluție. De exemplu, acidul carbonic în soluție diluată fiind ionizat:



¹ Valența stoechiometrică, v , a unui element este numărul atomilor de hidrogen cu care un atom din elementul respectiv se combină direct sau indirect.

echivalentul său chimic este :

$$E_{\text{H}_2\text{CO}_3} = \frac{M_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{2} = \frac{62}{2} = 31.$$

Echivalentul chimic al unui hidroxid se calculează împărțindu-se masa sa moleculară relativă la numărul ionilor HO^- pe care îi eliberează o „moleculă” a acestuia în soluție. De exemplu :

$$E_{\text{KOH}} = \frac{M_{\text{KOH}}}{1} = \frac{56}{1} = 56;$$

$$E_{\text{Mg(OH)}_2} = \frac{M_{\text{Mg(OH)}_2}}{2} = \frac{58}{2} = 29;$$

$$E_{\text{Al(OH)}_3} = \frac{M_{\text{Al(OH)}_3}}{3} = \frac{78}{3} = 26.$$

Echivalentul chimic al unei sări se calculează împărțindu-se masa sa moleculară relativă la produsul dintre valența stoechiometrică a metalului și numărul cationilor săi. De exemplu :

$$E_{\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}} = \frac{M_{\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}}}{2 \times 1} = \frac{246}{2} = 123,$$

$$E_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = \frac{M_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2}}{2 \times 3} = \frac{310}{6} = 51,67.$$

În reacția redox care are loc în mediu acid :



sulfitul disodic, $\text{Na}_2\text{S}^{+4}\text{O}_3$, fiind reducător, este oxidat la sulfat disodic $\text{Na}_2\text{S}^{+6}\text{O}_4$ pe seama permanganatului de potasiu $\text{KMn}^{+7}\text{O}_4$ care, fiind oxidant, este redus la sulfat de mangan $\text{Mn}^{+2}\text{S}^{+6}\text{O}_4$. În $\text{Na}_2\text{S}^{+4}\text{O}_3$ ionul $\text{S}^{+4}(\text{O}^{-2})_3$, fiind reducător, cedează 2 electroni trecînd în ionul $\text{S}^{+6}(\text{O}^{-2})_4$. În $\text{KMn}^{+7}\text{O}_4$ ionul $\text{Mn}^{+7}(\text{O}^{-2})_4$, fiind oxidant, primește 5 electroni și se reduce la ion Mn^{+2} . Deoarece în reducerea ionului $\text{Mn}^{+7}(\text{O}^{-2})_4$ la ion Mn^{+2} sînt necesari 5 electroni, echivalentul chimic al permanganatului de potasiu în mediu acid este :

$$E_{\text{KMnO}_4} = \frac{M_{\text{KMnO}_4}}{5} = \frac{158}{5} = 31,6.$$

Deoarece sulfitul disodic este oxidat de permanganatul de potasiu în mediu neutru (apos) la sulfat, pe seama permanganatului care este redus la dioxid de mangan :



echivalentul chimic al permanganatului de potasiu în mediu neutru (apos) este :

$$E_{\text{KMnO}_4} = \frac{158}{3} = 52,66$$

în care 3 reprezintă numărul electronilor primiți de ionul $Mn^{+7}(O^{-2})_4$, când este redus la $Mn^{+4}(O^{-2})_2$.

Sulfitul disodic, fiind oxidat de permanganatul de potasiu în mediu bazic la sulfat, pe seama permanganatului care este redus la manganat :



echivalentul chimic al permanganatului de potasiu în mediu bazic este :

$$E_{KMnO_4} = 158$$

deoarece ionul $Mn^{+7}(O^{-2})_4$ primește un singur electron când este redus la ion $Mn^{+6}(O^{-2})_4$.

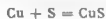
1.4.2.4. Legea proporțiilor multiple

Raporturile de combinare sînt în H_2O și H_2O_2 2 : 16 și respectiv 2 : 32; în CO și CO_2 12 : 16 și respectiv 12 : 32; în oxizii azotului : N_2O , oxidul de diazot, N_2O_2 sau NO , oxidul de azot, N_2O_3 , trioxidul de diazot, N_2O_4 , tetroxidul de azot sau NO_2 , dioxidul de azot și N_2O_5 , pentoxidul de diazot 28 : 16, 28 : 32, 28 : 48, 28 : 64 sau 14 : 32 și respectiv 28 : 80; în oxizii sulfului : SO , monoxidul de sulf, SO_2 , dioxidul de sulf și SO_3 , trioxidul de sulf 32 : 16, 32 : 32 și respectiv 32 : 48. Din exemplele date se constată următoarele : în timp ce cantitatea hidrogenului în H_2O și H_2O_2 rămîne aceeași, cantitatea oxigenului este de două ori mai mare în H_2O_2 decît în H_2O ; în CO și CO_2 cantitatea carbonului rămîne aceeași, în timp ce cantitatea oxigenului este de două ori mai mare în CO_2 decît în CO ; în N_2O , N_2O_2 , N_2O_3 , N_2O_4 și N_2O_5 cantitatea azotului rămîne aceeași, în timp ce cantitatea oxigenului este de 5 ori mai mare în N_2O_5 , de 4 ori mai mare în N_2O_4 , de 3 ori mai mare în N_2O_3 și de două ori mai mare în N_2O_2 decît în N_2O ; în SO , SO_2 și SO_3 cantitatea sulfului rămîne aceeași, în timp ce cantitatea oxigenului este de 3 ori mai mare în SO_3 și de două ori mai mare în SO_2 decît în SO .

Legea proporțiilor multiple, descoperită de J. Dalton în 1803, se enunță astfel : *cînd aceeași cantitate dintr-un element A se combină de fiecare dată cu cantități diferite dintr-un element B cu formarea compuşilor A_2B , A_2B_2 sau AB , A_2B_3 , A_2B_4 sau $AB_2 \dots A_2B_n$ între cantitățile celui de-al doilea element există un raport de numere întregi și mici.*

Referitor la exemplele date cantitățile de oxigen din H_2O și H_2O_2 sînt între ele într-un raport de numere întregi și mici : 1/2; cantitățile de oxigen din CO și CO_2 sînt între ele în același raport : 1/2; cantitățile de oxigen din N_2O , N_2O_2 sau NO , N_2O_3 , N_2O_4 sau NO_2 și N_2O_5 sînt între ele în proporțiile 1 : 2 : 3 : 4 : 5, iar cantitățile de oxigen din SO , SO_2 și SO_3 în proporțiile 1 : 2 : 3.

J. Dalton, plecînd de la faptul că elementele se combină între ele în proporții de masă constante, a reactualizat atomismul antic, considerînd că atomii sînt particulele cele mai mici care participă la desfășurarea reacțiilor chimice. Astfel, la baza formării sulfurii de cupru CuS , al cărei raport de combinare Cu/S este 64/32 sau 2/1 se află reacția elementală :



în care fiecare atom de Cu se combină cu un atom de S sau



în care fiecare atom-gram de Cu se combină cu un atom-gram de S. Prin simplificarea acestei ecuații se poate scrie :



iar pentru combinarea a n atomi-gram de Cu cu n atomi-gram de S ecuația reacției precedente se repetă de n ori, adică se înmulțește cu n :



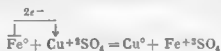
Pe baza acestei ipoteze se poate trage concluzia că în 2 ng Cu există același număr de atomi ca în 1 ng S , iar raportul $2/1$ reprezintă, de fapt, raportul maselor atomice rotunjite (64 și 32) ale celor două elemente.

1.4.2.5. Legea numerelor proporționale

Două elemente A și B, în funcție de reactivitatea lor chimică, se combină în anumite proporții, în conformitate cu legea proporțiilor definite sau cu legea proporțiilor multiple. Dacă se analizează, de exemplu, LiCl și CuCl se constată că, în cifre rotunjite, 7 g Li și $63,6 \text{ g Cu}$ se combină de fiecare dată cu $35,5 \text{ g Cl}$, cantitățile amintite fiind echivalente între ele. În bromurile și iodurile aceluiași metale se constată că aceleași cantități de metale se combină de fiecare dată cu 80 g Br și respectiv 127 g I . Altfel spus aceleași cantități de metale sint echivalente între ele atât în clorurile cât și în bromurile și iodurile respective.

Dacă se analizează, de exemplu, LiCl și CuCl_2 se constată că de fiecare dată 7 g Li și $31,8 \text{ g Cu}$ se combină cu $35,5 \text{ g Cl}$.

Cînd se introduce un cui de fier într-o soluție apoasă de CuSO_4 are loc reacția de substituție simplă, reprezentată prin ecuația chimică :



sau prin ecuația ionică :



în care 28 g Fe înlocuiesc $31,8 \text{ g Cu}$, cantitățile respective reprezentînd echivalentul chimic al fierului divalent și respectiv al cuprului divalent. Generalizîndu-se, se poate spune că în orice reacție de substituție simplă un echivalent-gram dintr-un metal activ care reacționează cu sarea unui metal mai puțin activ în soluție apoasă înlocuiește exact un echivalent-gram din metalul mai puțin activ.

Numerele menționate mai sus : $7, 63, 6, 35,5, 80, 128$ și 28 care arată proporțiile în care elementele respective se combină sau se înlocuiesc între ele se numesc *numere proporționale*.

Raportul numerelor proporționale în cazul metalelor Li și Cu^I este $7/63,6$, iar raportul numerelor proporționale în cazul metalelor Li și Cu^{II} este $7/31,8$. Împărțindu-se primul raport de echivalență cu al doilea rezultă :

$$\frac{7}{63,6} : \frac{7}{31,8} = \frac{7}{63,6} \times \frac{31,8}{7} = \frac{31,8}{63,6} = \frac{1}{2}.$$

Prin urmare, rapoartele de echivalență, menționate mai sus, se comportă ca numere întregi și mici: $1/2$.

Pe baza unor numeroase date experimentale chimiștii germani J. B. Richter și Ch. Fr. Wenzel au descoperit în jurul anului 1790 *legea numerelor proporționale sau a proporțiilor echivalente*: masele a două elemente care se combină între ele sînt proporționale cu echivalențele lor chimici, iar rapoartele lor de echivalență se comportă ca numere întregi și mici.

1.4.2.6. Legea volumelor constante

Această lege a fost descoperită de Joseph Louis Gay-Lussac în 1808 și se referă la combinarea elementelor în stare gazoasă. De exemplu, un volum de hidrogen și un volum de clor se combină laolaltă, dînd două volume de acid clorhidric; două volume de hidrogen și un volum de oxigen se combină între ele, formîndu-se două volume de apă în stare de vapori; trei volume de hidrogen și un volum de azot se combină laolaltă, dînd două volume de amoniac.

Presupunîndu-se că volume egale de gaze, în condiții identice de presiune și temperatură, conțin același număr de atomi, se poate admite că masele atomice ale elementelor se află în același raport ca masele volumelor egale ale gazelor și, de aceea, în lumina teoriei atomiste a lui J. Dalton, utilizîndu-se noțiunea de atom, reacțiile de mai sus s-ar putea reprezenta astfel:

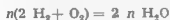
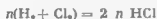


Pe cale experimentală s-a dovedit însă că în aceste reacții de combinare se formează nu cite un volum, ci cite două volume de HCl, de H₂O și de NH₃. Prin urmare, rezultatele experimentale contraziceau prevederile ipotezei atomiste a lui J. Dalton. Pentru a ieși din acest împas fizicianul italian Amedeo Avogadro în 1811 și fizicianul francez André-Marie Ampère în 1814 au elaborat, în mod independent, o ipoteză, potrivit căreia reacțiile de combinare exemplificate mai sus au loc între molecule diatomice de dihidrogen H₂ pe de o parte și molecule diatomice de diclor Cl₂, molecule diatomice de dioxigen O₂ și respectiv molecule diatomice de diazot N₂ pe de altă parte.

Prin utilizarea noțiunii de moleculă reacțiile precedente s-ar putea reprezenta astfel:



sau,



sau simplificându-se cu n :



Ipoteza lui A. A v o g a d r o, cunoscută mai ales sub numele de legea cu același nume, se enunță astfel : *volume egale de gaze diferite, în condiții identice de presiune și temperatură, conțin același număr de molecule.*

Dacă se exprimă în litri volumele gazelor reactante și cele ale produsilor de reacție se poate scrie :



J. L. G a y - L u s s a c a măsurat, în aceleași condiții de presiune și temperatură, volumele gazelor reactante și cele ale produsilor de reacție și a constatat că există un raport de numere întregi și mici atît între volumele gazelor reactante :

$$\frac{\text{H}_2}{\text{Cl}_2} = \frac{1}{1} = 1; \quad \frac{2\text{H}_2}{\text{O}_2} = \frac{2}{1} = 2; \quad \frac{3\text{H}_2}{\text{N}_2} = \frac{3}{1} = 3,$$

cit și între volumele produsilor de reacție formați și volumul fiecărui gaz reactant în parte :

$$\frac{2\text{HCl}}{\text{H}_2} = \frac{2}{1} = 2; \quad \frac{2\text{HCl}}{\text{Cl}_2} = \frac{2}{1} = 2,$$

$$\frac{2\text{H}_2\text{O}}{2\text{H}_2} = \frac{2}{2} = 1; \quad \frac{2\text{H}_2\text{O}}{\text{O}_2} = \frac{2}{1} = 2,$$

$$\frac{2\text{NH}_3}{3\text{H}_2} = \frac{2}{3}; \quad \frac{2\text{NH}_3}{\text{N}_2} = \frac{2}{1} = 2.$$

În funcție de datele de mai sus, legea volumelor constante se poate enunța astfel : *între volumele elementelor gazoase reactante cît și între volumele produsilor de reacție și volumul fiecărui element gazos în parte există un raport de numere întregi și mici.*

Legea volumelor constante se mai poate enunța și astfel :

a) *între volumele elementelor gazoase care se combină între ele există un raport de numere întregi și mici;*

b) *între volumele produsilor de reacție și volumul fiecărui element gazos în parte există, de asemenea, un raport de numere întregi și mici;*

c) *volumul V al produsului de reacție este mai mic sau cel mult egal cu suma volumelor elementelor gazoase ($v_1 + v_2$) care se combină între ele :*
 $V \leq v_1 + v_2.$

Legea volumelor constante, fiind analogă legii proporțiilor definite în masă, poate fi denumită și *legea proporțiilor definite în volume*.

Această lege poate fi explicată și cu ajutorul ipotezei *diatomicității* unor molecule, cum sînt, de exemplu, cele de dihidrogen, dioxigen, diazot, dielor și acid clorhidric.

În figura 10 este reprezentată explicarea legii volumelor constante prin diatomicitatea moleculelor de H_2 , Cl_2 , O_2 , N_2 și HCl . Trebuie subliniat

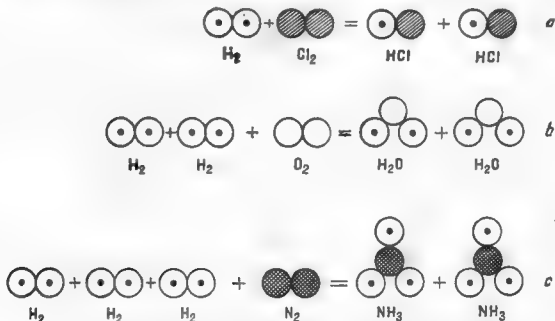


Fig. 10. Explicarea legii volumelor constante prin diatomicitatea moleculelor de H_2 , Cl_2 , O_2 , N_2 și HCl .

faptul că diatomicitatea moleculelor de dihidrogen, dioxigen, diazot, dihalogeni (F_2 , Cl_2 , Br_2 și I_2) și hidracizi ai acestora (HF , HCl , HBr și HI) a fost demonstrată și prin *spectrometria de masă* cu ajutorul *spectrografului de masă* al lui F. W. Aston.

În figura 11 este reprezentată explicarea legii volumelor constante cu ajutorul legii lui A. Avogadro.

Cînd J. Dalton a descoperit legea proporțiilor multiple, a introdus în chimie noțiunea de atom, iar atomismul care era doar o concepție filozofică, s-a transformat într-o teorie științifică: un „atom simplu” dintr-un element oarecare A se combină cu 1, 2, 3, ... „atomi simpli” din alt element B sau invers. Astfel, J. Dalton a reușit să explice proveniența mai multor compuși din două elemente A și B care interacționează chimic. După cum s-a mai amintit, această teorie atomistă și-a păstrat caracterul său mecanicist, deoarece J. Dalton considera că elementele erau formate exclusiv din „atomi simpli”, indestructibili, ca pe vremea lui Democrit, și caracterul său metafizic, datorită faptului că atomii erau considerați imuabili, adică invariabili. Pe de altă parte J. Dalton susținea în același timp că între cele două feluri de atomi, „simpli” și „compuși” ar fi existat doar deosebiri de ordin *cantitativ*. Altfel spus „atomul compus” era considerat doar ca un sistem *sumativ*, adică o insu-

mare de „atomi simpli“ care se mișceau datorită unei substanțe nedefinite numită „termogen“.

Legea lui A. V o g a d r o a fost combătută inițial de chimistul suedez J a k o b J ö n s B e r z e l i u s, care elaborase în 1811 *teoria electrochimică* (dualistă), potrivit căreia combinarea elementelor era pusă pe seama faptului că atomii acestora erau încărcăți cu sarcini electrice opuse și se atrăgeau reciproc. De aceea existența moleculelor alcătuite

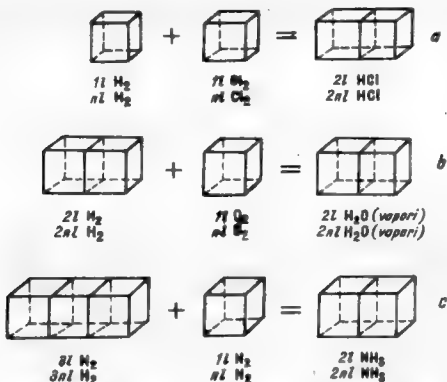


Fig. 11. Explicarea legii volumelor constante cu ajutorul legii lui

A. V o g a d r o :

a - sinteza HCl din elemente; b - sinteza H₂O în stare de vapori din elemente;
c - sinteza NH₃ din elemente.

din doi sau mai mulți atomi identici, considerată de pe pozițiile acestei teorii, era de neconceput. Teoria lui B e r z e l i u s a contribuit cel mai mult la nerecunoașterea legii lui A v o g a d r o, care a fost dată uitării mai multe decenii și reluată abia după infirmarea și înlocuirea acestei teorii cu *teoria unitară*. Legea lui A v o g a d r o a fost pe deplin recunoscută, datorită cercetărilor științifice ale lui S t a n i s l a o C a n n i z z a r o, care s-a folosit de ea pentru prima oară în 1858 la determinarea maselor atomice relative.

Înainte de C a n n i z z a r o, în locul maselor atomice relative de azi, erau utilizați, în calcule, echivalenții chimici. De exemplu, în cazul oxigenului, ca masă atomică relativă era utilizat echivalentul său chimic 8, iar formula apei era HO.

C a n n i z z a r o a utilizat pentru prima dată, în cazul oxigenului, masa atomică relativă actuală 16 și actuala formulă a apei H₂O. Tot acesta a subliniat, pentru prima oară, că masele atomice ale elementelor gazoase

(H, O, N, F, Cl) sau ale elementelor care se transformă în stare gazoasă (Br și I) sînt jumătăți ale maselor lor moleculare, deoarece moleculele acestor elemente sînt diatomice.

1.4.2.7. Mase atomice și mase moleculare

Deoarece atomii sînt prea mici și masele lor nu pot fi determinate prin cîntărire, s-a recurs la *masele atomice relative*. Astfel, J. Dalton a propus pentru prima dată ca masele atomice relative să fie determinate în raport cu hidrogenul, a cărui masă atomică era considerată egală cu unitatea.

Prin *masă atomică relativă* a unui element se înțelegea numărul care arăta de cîte ori masa unui atom din elementul respectiv era mai mare decît masa atomului de hidrogen, considerată ca unitate de masă atomică, iar prin *masă moleculară relativă* a unei substanțe (element, respectiv compus chimic) se înțelegea numărul care arăta de cîte ori masa unei molecule din substanța respectivă era mai mare decît masa atomului de hidrogen, considerată și ca unitate de masă moleculară.

Masa atomică a oxigenului în raport cu această unitate de măsură era 15,872. Deoarece oxigenul se combină ușor cu cele mai multe elemente, Jean Servais Stas a propus în 1865 ca masa atomică a acestui element să fie rotunjită la 16, iar a 16-a parte din masa acestuia să fie considerată ca unitate de masă atomică. În raport cu această unitate, masa atomică relativă a hidrogenului era 1,008 și masa sa moleculară relativă 2,016. În funcție de noua unitate de masă atomică, prin masă atomică relativă a unui element se înțelegea numărul care arăta de cîte ori masa unui atom din elementul respectiv era mai mare decît a 16-a parte din masa atomului de oxigen, iar prin masă moleculară relativă a unei substanțe numărul care arăta de cîte ori masa unei molecule din substanța respectivă era mai mare decît unitatea de masă amintită.

Definiția masei atomice relative și cea a masei moleculare relative, în funcție de cea de a 16-a parte din masa atomului de oxigen obișnuit ($A_0 = 16,000$), reflectă *scara chimică* (scara lui J. S. Stas). Această unitate a fost utilizată pînă la descoperirea izotopilor ^{16}O , ^{17}O și ^{18}O . Cu acest prilej a fost aleasă ca unitate de masă *unitatea oxigen*, adică a 16-a parte din masa izotopului ^{16}O .

Această unitate de masă atomică și moleculară reflectă *scara fizică* (scara lui F. W. Aston), în care elementul oxigen (pleiada de izotopi ^{16}O , ^{17}O și ^{18}O) are masa atomică 16,0044.

La congresul internațional de chimie pură și aplicată de la Montreal (Canada), din august 1961, scara chimică și scara fizică au fost contopite într-una singură, în care a fost aleasă ca unitate de masă atomică, reprezentată prin inițialele *uma* sau *amu* (engl. *atomic mass unity*), *unitatea carbon*, adică a 12-a parte din masa izotopului ^{12}C . Această unitate se mai numește și *dalton*, se reprezintă prin litera *d* și este egală cu $1,67 \cdot 10^{-24}$ g sau $1,67 \cdot 10^{-27}$ kg. În funcție de dalton, masa atomică a ^{12}C este egală cu 12,000 000 d.

În tabela 3 sînt cuprinse masele atomice relative ale elementelor calculate de Uniunea Internațională de Chimie pură și aplicată (IUPAC)

*Masele atomice relative ale elementelor calculate
de Uniunea Internațională de Chimie pură și aplicată,
în unități carbon (daltoni)*

Numele elementului	Sim- bolul	Z	A	Numele elementului	Sim- bolul	Z	A
Actiniu	Ac	89	[227]	Erbiu	Er	68	167,26
Aluminiu	Al	13	26,9815	Europiu	Eu	62	151,96
Americiu	Am	95	[243]	Fier	Fe	26	55,847
Antimoniu	Sb	51	121,75	Fermiu	Fm	100	[253]
Argint	Ag	47	107,868	Fluor	F	9	18,9984
Argon	Ar	18	39,948	Fosfor	P	15	30,9738
Arsen	As	33	74,9216	Franciu	Fr	87	[223]
Astatin	At	85	[210]	Gadolinu	Gd	64	157,25
Aur	Au	79	196,9665	Galiu	Ga	31	69,72
Azot	N	7	14,0067	Germaniu	Ge	32	72,59
Bariu	Ba	56	137,34	Hafniu	Hf	72	178,49
Beriliu	Be	4	9,1021	Heliu	He	2	4,0026
Berkeliu	Bk	97	[247]	Hidrogen	H	1	1,007897
Bismut	Bi	83	208,9806	Holmiu	Ho	67	164,9303
Bor	B	5	10,811	Indiu	In	49	114,82
Brom	Br	35	79,904	Iod	I	53	126,9045
Cadmium	Cd	48	112,40	Iridiu	Ir	77	192,22
Calcium	Ca	20	40,08	Kripton	Kr	36	83,80
Californiu	Cf	98	[251]	Lantan	La	57	138,9055
Carbon	C	6	12,011	Lawrenciu	Lr	103	[257]
Ceriu	Ce	58	140,12	Litiu	Li	3	6,941
Cesiu	Cs	55	132,9055	Lutețiu	Lu	71	174,97
Clor	Cl	17	35,453	Magneziu	Mg	12	24,305
Cobalt	Co	27	58,9332	Mangan	Mn	25	54,9380
Crom	Cr	24	51,996	Mendeleeviu	Md	101	[256]
Cupru	Cu	29	63,546	Mercur	Hg	80	200,59
Curiu	Cm	96	[247]	Molibden	Mo	42	95,94
Disprosiu	Dy	66	162,50	Neodim	Nd	60	144,24
Einsteinium	Es	99	[254]	Neon	Ne	10	20,179

Tabela 3 (continuare)

Numele elementului	Sim- bolul	Z	A	Numele elementului	Sim- bolul	Z	A
Neptuniu	Np	93	237,0482	Seleniu	Se	34	78,96
Nichel	Ni	28	58,71	Siliciu	Si	14	28,086
Niobiu	Nb	41	92,9064	Sodiu	Na	11	22,9898
Nobeliu	No	102	[254]	Staniu	Sn	50	118,69
Osmiu	Os	76	190,2	Stronțiu	Sr	38	87,62
Oxigen	O	8	15,9994	Sulf	S	16	32,064
Paladiu	Pd	46	106,4	Taliu	Tl	18	204,37
Platină	Pt	78	195,09	Tantal	Ta	73	180,9479
Plumb	Pb	82	207,19	Tehnețiu	Tc	43	98,9062
Plutoniu	Pu	94	[242]	Telur	Te	52	127,60
Poloniu	Po	84	[210]	Terbiu	Tb	65	158,9254
Potasiu	K	19	39,102	Titan	Ti	22	47,90
Praseodim	Pr	59	140,9077	Toriu	Th	90	232,0381
Prometi	Pm	61	[147]	Tuliu	Tm	69	168,9342
Protactiniu	Pa	91	231,0359	Uranu	U	92	238,029
Radiu	Ra	88	226,0254	Vanadiu	V	23	50,9414
Radon	Rn	86	[222]	Wolfram	W	74	183,85
Reniu	Re	75	186,23	Xenon	Xe	54	131,30
Rodiu	Rh	45	102,9055	Yterbiu	Yb	70	173,04
Rubidiu	Rb	37	85,4678	Ytriu	Y	39	88,9059
Ruteniu	Ru	44	101,07	Zinc	Zn	30	65,37
Samariu	Sm	62	150,40	Zirconiu	Zr	40	91,22
Scandiu	Sc	21	44,9559				

în unități carbon. Trebuie subliniat faptul că masele atomice indicate în tabelă sînt valori medii corespunzătoare pleiadelor de izotopi și proporției acestora în elementul respectiv, iar masele atomice înscrise în paranteze corespund izotopilor radioactivi cu longevitatea cea mai mare.

1.4.2.7.1. Determinarea maselor moleculare relative ale substanțelor în stare gazoasă. Masele moleculare relative ale gazelor propriu-zise și ale substanțelor lichide și respectiv solide care se transformă prin încălzire în vapori fără a se descompune se determină cu ajutorul legii lui Avogadro.

Dacă m este masa unei molecule de gaz și M masa unui volum V de gaz se poate scrie :

$$M = nm, \quad (22)$$

în care n este numărul moleculelor de gaz din volumul V . Dacă m' este masa unei molecule și M' masa unui volum egal V din alt gaz se poate scrie :

$$M' = nm', \quad (23)$$

de unde

$$\frac{M}{M'} = \frac{m}{m'}, \quad (24)$$

adică *raportul maselor a două volume egale de gaze este egal cu raportul maselor lor moleculare relative*.

Dacă se notează cu ρ și ρ' densitățile absolute ale celor două gaze se poate scrie :

$$M = V\rho, \quad (25)$$

$$M' = V\rho', \quad (26)$$

de unde :

$$\frac{M}{M'} = \frac{\rho}{\rho'}, \quad (27)$$

sau

$$\frac{m}{m'} = \frac{\rho}{\rho'}, \quad (28)$$

adică *raportul maselor moleculare relative a două gaze este egal cu raportul densităților*.

Dihidrogenul fiind cel mai ușor dintre gaze, se poate considera că masa sa atomică este egală cu unitatea. Molecula acestui element fiind diatomică — potrivit legii lui A v o g a d r o — masa sa moleculară este 2. Dacă în relația precedentă se înlocuiește m' cu 2 se poate scrie :

$$\frac{m}{2} = \frac{\rho}{\rho'}, \quad (29)$$

sau

$$m = 2 \frac{\rho}{\rho'}, \quad (30)$$

în care ρ' este densitatea dihidrogenului în raport cu aerul. Deoarece $\rho' = 0,06949$ masa moleculară relativă m a unui gaz oarecare în raport cu dihidrogenul este :

$$m = \frac{2}{0,06949} \rho = 28,9\rho. \quad (31)$$

Dacă se înlocuiește ρ din această relație cu d care reprezintă densitatea relativă a unui gaz în raport cu aerul, masa sa moleculară m este :

$$m = 28,9 d. \quad (32)$$

Prin urmare, determinarea masei moleculare a unui gaz se reduce, de fapt, la determinarea densității relative d a gazului în raport cu aerul și la înmulțirea ei cu factorul 28,9.

Factorul 28,9 reprezintă „masa moleculară medie a aerului“. Aerul fiind de 14,45 ori mai dens decât dihidrogenul, „masa moleculară medie a aerului“ este produsul dintre masa moleculară 2 a dihidrogenului și 14,45 :

$$2 \times 14,45 = 28,9.$$

Factorul 28,9 reprezintă în același timp și produsul dintre masa unui litru de aer la 0° și 760 torr, egală cu 1,293 g, și volumul său molar adică 22,4 l :

$$1,293 \times 22,4 = 28,9632$$

prin volum molar înțelegându-se volumul ocupat de un mol de gaz în condiții normale, adică la $273,16^\circ\text{K}$ (0°C) și $1,01326 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$ (760 mm Hg sau 760 torr).

Volumul molar al unui gaz se află făcându-se raportul dintre masa unui mol și masa unui litru din gazul respectiv în condiții normale. De exemplu, volumul molar al dihidrogenului este raportul dintre masa unui mol din acest gaz, egală cu 2,015794 g, și masa unui litru din același gaz în condiții normale, egală cu 0,08987 g :

$$\frac{2,015794}{0,08987} = 22,429 \text{ l}$$

Volumul molar al dioxidului este 22,395 l și al diazotului 22,404 l.

Potrivit legii lui *A v o g a d r o*, volumul molar al gazelor perfecte în condiții normale este de 22,41 l și reprezintă media volumelor molare ale mai multor gaze.

Masa moleculară relativă a unui gaz oarecare este egală cu masa unui volum molar din gazul respectiv în condiții normale. De exemplu, masa moleculară relativă a dihidrogenului este 2,015794, deoarece masa a 22,4 l din acest gaz cântărește 2,015794 g.

Cînd formula moleculară a unei substanțe oarecare este cunoscută, masa sa moleculară se calculează prin însumarea produselor dintre masele atomice și indicii elementelor componente. De exemplu, în cifre rotunjite, masa moleculară a oxidului de dihidrogen H_2O este $(1 \times 2) + 16 = 18$, a etanolului $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ este $(12 \times 2) + (5 \times 1) + (16 \times 1) + (1 \times 1) = 46$, a acidului sulfuric H_2SO_4 este $(1 \times 2) + (32 \times 1) + (16 \times 4) = 98$, a glucozei $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ este $(12 \times 6) + (1 \times 12) + (16 \times 6) = 180$ ș.a.m.d.

Dintre metodele folosite pentru determinarea maselor moleculare ale substanțelor în stare dizolvată metoda *ebulioscopică* și metoda *crioscopice* sînt cele mai recomandabile, avîndu-se în vedere operativitatea lor. Despre aceste metode se va vorbi în 10.1.2.5.3 și respectiv 10.1.2.5.4.

Strîns legată de cele amintite mai sus este constanta fizică universală, numită numărul lui *A v o g a d r o*, adică numărul moleculelor dintr-un mol de gaz în condiții normale ($N = 6,0225 \cdot 10^{23}$ molecule pe mol). Prin extindere această constantă fizică universală reprezintă și numărul moleculelor dintr-un mol al oricărei substanțe independent de presiune și temperatură. În acest caz se reprezintă prin aceeași literă și are aceeași valoare.

Această constantă reprezintă totodată și numărul atomilor dintr-un atom-gram al oricărui element, notându-se cu aceeași literă și valorind $6,0225 \cdot 10^{23}$ atomi pe atom-gram.

În funcție de numărul lui Avogadro, se definește masa atomică absolută și masa moleculară absolută. Astfel, prin masă atomică absolută, m , a unui element se înțelege raportul dintre masa sa atomică relativă A și numărul lui Avogadro:

$$m = \frac{A}{N}. \quad (33)$$

De exemplu, masa atomică a hidrogenului, m_H , este:

$$m_H = \frac{1,007897}{6,0225 \cdot 10^{23}} = 1,67 \cdot 10^{-24} \text{ g.}$$

Prin masă moleculară absolută m a unui element sau a unei combinații chimice oarecare se înțelege raportul dintre masa sa moleculară relativă, M , și numărul lui Avogadro:

$$m = \frac{M}{N}. \quad (34)$$

De exemplu, masa moleculară absolută a dihidrogenului, m_{H_2} , este:

$$m_{H_2} = \frac{M_{H_2}}{N} = \frac{2,015794}{6,0225 \cdot 10^{23}} = 3,34 \cdot 10^{-24} \text{ g.}$$

1.4.2.7.2. Determinarea maselor atomice relative ale elementelor.

Masele atomice relative ale elementelor se determină prin intermediul mai multor metode, dintre care cele mai utilizate sînt metoda Cannizzaro, metoda Dulong și Petit și metoda izomorfismului.

Metoda Cannizzaro. Cu ajutorul acestei metode se determină masele atomice ale acelor elemente care, fiind în stare solidă, dau combinații chimice în stare gazoasă. În acest scop se determină mai întîi masele moleculare relative ale mai multor compuși în stare gazoasă ai elementului a cărui masă atomică relativă se determină. Se face analiza elementară cantitativă a compușilor și se calculează cantitatea în grame de element care se află într-un mol de substanță. Cantitatea cea mai mică din elementul respectiv, conținută în fiecare mol din combinațiile chimice analizate, reprezintă un atom-gram și, prin urmare, masa atomică a elementului. Tabela 4 cuprinde datele referitoare la determinarea masei atomice relative a oxigenului și tabela 5 datele cu privire la determinarea masei atomice relative a sulfului.

Masa atomică relativă a unui element este un multiplu de numere întregi și mici al tuturor echivalențelor săi chimici. De exemplu, masa atomică relativă a oxigenului este 16, care este multiplul de 2 al echivalentului său chimic în H_2O ; masa atomică relativă a sulfului este 32, care este multiplul de 2 al echivalentului său chimic în H_2S , multiplul de 4 al echivalentului său chimic în SO_2 și multiplul de 6 al echivalentului său chimic în SO_3 .

Determinarea masei atomice relative a oxigenului

Compuși ai oxigenului	Echivalentul oxigenului	Masa moleculară	Cantitatea de oxigen dintr-un mol	Formula	Masa atomică relativă a oxigenului
Apă	8	18	16	H ₂ O	16
Apă oxigenată	16	34	32	H ₂ O ₂	
Dioxid de sulf	16	64	32	SO ₂	

Tabela 5

Determinarea masei atomice relative a sulfului

Compuși ai sulfului	Echivalentul sulfului	Masa moleculară	Cantitatea de sulf dintr-un mol	Formula	Masa atomică relativă a sulfului
Hidrogen sulfurat	16	34	32	H ₂ S	32
Dioxid de sulf	8	64	32	SO ₂	
Trioxid de sulf	5,33	80	32	SO ₃	

Metoda Dulong și Petit. Cercetătorii P. L. Dulong și A. Th. Petit au enunțat în 1819 *regula* ce le poartă numele: *la elementele în stare solidă, în condiții normale de temperatură, produsul dintre masa atomică relativă A și căldura specifică C este constant și egal cu 6,4 atom-gram.cal.*

De exemplu, fierul avind căldura specifică 0,11 cal/g, conform regulii de mai sus, valoarea aproximativă a masei atomice relative a acestui metal este :

$$A_{Fe} = \frac{0,4}{0,11} = 58,18 \approx 58.$$

Echivalenții chimici ai Fe^{II} și Fe^{III} fiind 28 și respectiv 18,6, masa atomică a fierului trebuie să fie 56, deoarece multiplul de 2 al lui 28 este 56, avind valoarea cea mai apropiată de masa atomică relativă a fierului, dată de regula amintită.

Cuprul avind căldura specifică 0,093 cal/g, valoarea aproximativă a masei atomice relative a acestui metal este :

$$A_{Cu} = \frac{6,4}{0,093} = 68,8 \approx 69.$$

Echivalenții chimici ai Cu^I și Cu^{II} fiind 63,6 și respectiv 31,8, multiplul de 2 al lui 31,8 este 63,6, avînd valoarea cea mai apropiată de masa atomică relativă a cuprului, dată de această regulă.

Regula Dulong - Petit își pierde valabilitatea la temperaturi joase și în cazul elementelor chimice ale căror mase atomice sînt mai mici decît 35. Deoarece căldura specifică este direct proporțională cu temperatura, crescînd odată cu aceasta, regula respectivă poate fi aplicată și elementelor ușoare ($A < 35$) dar numai la temperaturi ridicate.

Produsul AC reprezintă *cantitatea de căldură necesară unui atom-gram dintr-un element în stare solidă pentru a-și ridica temperatura cu 1° și, de aceea, se mai numește căldură atomică.*

Regula Dulong - Petit este inclusă în regula F. Neumann - H. Kopp care se enunță astfel: *căldura molară C a unei combinații chimice în stare solidă este aproape egală cu suma căldurilor atomice ale elementelor componente.* Căldura atomică la temperatura obișnuită fiind aproape 6 cal/grd, se poate scrie :

$$C = 6 n \text{ cal/grd,}$$

în care n reprezintă numărul atomilor din molecula respectivă.

Cannizzaro, utilizînd regula Neumann - Kopp, a determinat masa atomică a mercurului ($A_{\text{Hg}} = 200,1$).

Metoda izomorfismului. Cercetătorul francez J. L. Gay - Lussac a constatat sincristalizarea cristalelor de $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ într-o soluție de $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$. Altfel spus alaunii respectivi, fiind izomorfi, formează cristale mixte în orice proporție. Cercetătorul german Eilhard Alfred Mitscherlich a descoperit legea care-i poartă numele : *substanțele care au o compoziție chimică analoagă, sînt izomorfe, adică aparțin adesea aceluiași sistem cristalografic.* Astfel, KCl , KBr , KI cristalizează în sistemul cubic și alaunii și $\text{M}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, cristalizează tot în sistemul cubic sub formă de octaedri, KH_2PO_4 , KH_2AsO_4 și $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ cristalizează în sistemul tetragonal ș.a.m.d.

J. J. Berzelius, bîzuindu-se pe numeroase determinări experimentale, a descoperit reciproca legii izomorfismului : *substanțele izomorfe au adesea o compoziție chimică analoagă.*

Cu ajutorul metodei izomorfismului se determină masele atomice relative ale unor elemente, cum este, de exemplu, iodul. Pentru aceasta se face analiza elementară cantitativă a două substanțe izomorfe : KClO_3 , a cărui formulă moleculară este cea scrisă și iodatul de potasiu, a cărui formulă moleculară se consideră necunoscută. Ambele săruri au o compoziție chimică analoagă și cristalizează în sistemul monoclinic.

Prin analiză se constată că un „mol“ de KClO_3 conține, în cifre rotunjite, 39 g potasiu, 35,5 g clor și 48 g oxigen, iar într-un „mol“ de iodat de potasiu se află 39 g potasiu, 127 g iod și 48 g oxigen.

Deoarece într-un „mol“ de KClO_3 35,5 g clor reprezintă un atom-gram de clor, se poate deduce că într-un „mol“ de iodat de potasiu 127 g de iod reprezintă un atom-gram de iod.

În determinarea maselor atomice relative ale unor elemente chimice un rol deosebit a avut și sisemul periodic al lui D. I. Mendeleev. De exemplu, elementului beriliu i se atribuisese în mod greșit valența 3. Înmul-

ținându-se valența acestuia cu echivalentul său 4,5, beriliul ar fi avut masă atomică 13,5. Conform acestei mase atomice, beriliul ar fi trebuit să ocupe în perioada 2 a sistemului un loc între carbon și azot. Cum însă între aceste elemente nu există alt element, s-a dedus că beriliul este divalent. Cu ajutorul sistemului periodic s-a rezolvat, de asemenea, problema plasării indiului în grupa IIIa, precum și a altor elemente chimice în alte grupe.

Cu ajutorul unui aparat numit *spectrometru de masă* se determină masele atomice cu o exactitate mult mai mare decât prin intermediul metodelor chimice obișnuite, în care se utilizează echivalenți chimici.

În timp ce pe cale chimică se obțin valori medii ale maselor atomice, cu ajutorul spectrometrului de masă se determină cu o exactitate sporită atât masele atomice ale izotopilor cit și proporțiile în care aceștia intră în alcătuirea elementului mixt de analizat. Aceste proporții sînt menționate, apoi, în paranteze, după fiecare masă atomică în parte, ca în exemplele următoare: izotopii stabili ai hidrogenului: 1(99,984) și 2(0,016), ai oxigenului: 16(99,76), 17(0,04) și 18(0,20), ai carbonului: 12(98,9) și 13(1,1), ai azotului: 14(99,6) și 15(0,4), ai neonului: 20(90,5), 21(0,3) și 22(9,2), ai clorului: 35(75,4) și 37(24,6) ș.a.m.d.

2

STOECHIOMETRIA

Prin stoechiometrie (gr. *stoiheion*, element + gr. *metron*, măsură) se înțelege acel capitol din chimie care se referă la raporturile cantitative dintre elementele care intră în alcătuirea combinațiilor chimice. Pe baza ecuațiilor chimice și a legilor combinațiilor chimice și ale gazelor pot fi calculate atât masele și volumele substanțelor intrate în reacții chimice cit și masele și volumele substanțelor rezultate din aceste reacții.

Denumirea de stoechiometrie a fost introdusă pentru prima oară de J. B. Richter.

În cele ce urmează sînt date cîteva exemple de calcule stoechiometrice.

1. Să se calculeze masele sodiului și clorului din 500 g clorură de sodiu.

Rezolvare

Masa unui „mol” de NaCl = 58,5 g

58,5 g NaCl 23 g Na

500 g NaCl x g Na

de unde

$$x = \frac{500 \cdot 23}{58,5} = 196,58 \text{ g Na}$$

$$500 - 196,58 = 303,42 \text{ g Cl.}$$

2. Să se calculeze masa calciului din 1 500 g fosfat tricalcic.

Rezolvare

1	„mol“ de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 = 310$ g	
310 g	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 120 g Ca
1 500 g	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ x g Ca

de unde

$$x = \frac{1\,500 \cdot 120}{310} = 580,64 \text{ g Ca.}$$

3. Cantitatea de 355 g zinc reacționând cu acid clorhidric, să se calculeze masa și volumul dihidrogenului degajat în această reacție.

Rezolvare

	$\text{Zn} + 2 \text{HCl} = \text{H}_2 + \text{ZnCl}_2$	
	65,4 g	2 g
65,4 g	Zn 2 g H_2
355 g	Zn x g H_2

de unde

$$x = \frac{355 \cdot 2}{65,4} = 10,85 \text{ g } \text{H}_2.$$

2 g	H_2 22,4 l H_2
10,85 g	H_2 x l H_2

de unde

$$x = \frac{10,85 \cdot 22,4}{2} = 121,52 \text{ l } \text{H}_2.$$

4. Obținându-se 379 g plumb prin reducerea la cald a oxidului de plumb cu cărbune, să se calculeze masa oxidului de plumb utilizată în această reacție.

Rezolvare

	$\text{PbO} + \text{C} = \text{Pb} + \text{CO}$	
	223 g	207 g
223 g	PbO 223 g PbO
379 g	Pb x g PbO

de unde

$$x = \frac{379 \cdot 223}{207} = 408,29 \text{ g PbO.}$$

5. Combinându-se 900 l diazot cu dihidrogenul în condiții normale de presiune și temperatură, să se calculeze masa amoniacului degajat în această reacție.

Rezolvare

	$3 \text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3$	
	3 volume	1 volum 2 volume
1 l	N_2 2 l NH_3
900 l	N_2 x l NH_3

de unde

$$x = \frac{900 \cdot 2}{1} = 1\,800 \text{ l NH}_3$$

	22,4 l NH ₃17 g NH ₃
1 800	l NH ₃x g NH ₃

de unde

$$x = \frac{1\,800 \cdot 17}{22,4} = 1\,366,07 \text{ g NH}_3.$$

6. Într-un recipient de 100 l aflindu-se dioxidigen la 0° și 500 atm, să se calculeze masa gazului evacuat, dacă presiunea sa după evacuare s-a micșorat de 10 ori, temperatura rămânând constantă.

Rezolvare

Volumul dioxidigenului la 500 atm este $V_1 = 100$ l. Volumul V pe care gazul respectiv l-ar ocupa la 1 atm este conform legii **Boyle-Mariotte**:

$$V = \frac{p_1 V_1}{p} = 500 \cdot 100 = 50\,000 \text{ l.}$$

După evacuarea unei părți a gazului din recipient volumul gazului rămas la 50 atm este $V_2 = V_1 = 100$ l. Volumul V' pe care gazul l-ar ocupa la 1 atm este:

$$V' = \frac{p_2 V_2}{p} = 50 \cdot 100 = 5\,000 \text{ l.}$$

Volumul dioxidigenului evacuat este:

$$V - V' = 50\,000 - 5\,000 = 45\,000 \text{ l O}_2$$

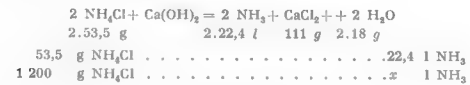
	22,4 l O ₂32 g O ₂
45 000	l O ₂x g O ₂

de unde

$$x = \frac{45\,000 \cdot 32}{22,4} = 64,286 \text{ kg O}_2.$$

7. Încălzindu-se 1 200 g clorură de amoniu cu hidroxid de calciu, să se calculeze volumul și masa amoniacului rezultat, precum și masa clorurii de calciu și a apei rezultate în această reacție.

Rezolvare



de unde

$$x = \frac{1\,200 \cdot 22,4}{53,5} = 502,43 \text{ l NH}_3.$$

9. Compozițiile procentuale ale celor trei oxizi ai carbonului fiind 42,85 % carbon și 57,15 % oxigen, 52,94 % carbon și 47,06 % oxigen, 27,27 % carbon și 72,73 % oxigen, să se stabilească formulele lor moleculare.

Rezolvare

Notându-se cu a, b, c indicii atomilor de carbon și cu x, y, z indicii atomilor de oxigen, formulele moleculare ale celor trei oxizi sînt :



Compozițiile moleculare ale celor trei oxizi sînt :

C : 12a

C : 12b

C : 12c

O : 16x

O : 16y

O : 16z

Scriindu-se proporționalitatea între compoziția moleculară și cea procentuală :

$$\frac{12a}{42,85} = \frac{16x}{57,15},$$

în care pentru $a = 1$:

$$x = \frac{12 \cdot 57,15}{16 \cdot 42,85} = \frac{685,80}{685,60} \approx 1.$$

În mod analog :

$$\frac{12b}{52,94} = \frac{16y}{47,06}$$

$$\frac{12c}{27,27} = \frac{16z}{72,73},$$

în care pentru $b = 1$ și $c = 1$:

$$y = \frac{12 \cdot 47,06}{16 \cdot 52,94} = 0,66 = \frac{2}{3},$$

$$z = \frac{12 \cdot 72,73}{16 \cdot 27,27} = 2.$$

Prin urmare formulele moleculare ale celor trei oxizi sînt : CO, CO_{2/3} sau C₃O₂ și CO₂.

10. Să se stabilească formulele chimice ale oxizilor clorului monovalent, tetravalent, hexavalent și heptavalent.

Rezolvare

Scriindu-se unul lângă altul simbolurile chimice ale elementelor din oxizii respectivi, se menționează dedesubtul acestora valențele corespunzătoare :



Pentru aflarea indicilor se împarte cel mai mic multiplu comun la fiecare valență în parte. Astfel, în cazul oxidului de diclor, cel mai mic multiplu comun fiind 2, indicii sînt $2/1$ și $2/2$, iar formula este Cl_2O ; pentru dioxidul de clor, cel mai mic multiplu comun este 4, indicii sînt $4/1$ și $4/2$, iar formula este ClO_2 ; pentru trioxidul de clor (hexoxidul de diclor) cel mai mic multiplu comun este 6, indicii sînt $6/6$ și $6/2$, iar formula este ClO_3 sau Cl_2O_6 ; în cazul heptoxidului de diclor cel mai mic multiplu comun este 14, indicii sînt $14/7$ și $14/2$, iar formula este Cl_2O_7 .

11. Să se stabilească formulele chimice ale oxizilor manganului divalent, trivalent, tetravalent și heptavalent.

Resolnare

Conform celor amintite anterior se poate scrie :



Pentru oxidul de mangan divalent indicii sînt 2 2 și 2 2, iar formula este MnO ; în cazul trioxidului dimanganic, indicii sînt 6 3 și 6 2, iar formula este Mn_2O_3 ; pentru dioxidul de mangan indicii sînt 4 4 și 4 2, iar formula este MnO_2 ; în cazul heptoxidului dimanganic, indicii sînt 14/7 și 14/2, iar formula este Mn_2O_7 .

12. Trioxidul de crom conține 68,4% crom și 31,6% oxigen. Echivalentul chimic al oxigenului fiind 8, să se determine echivalentul chimic al cromului trivalent.

Resolve

$$\frac{E_{\text{CrIII}}}{E_0} = \frac{68,4}{31,6},$$

500

P_{CTIII}	68,4
8	31,6

de unde

$$E_{\text{CrIII}} = \frac{8.68,1}{31.6} = 17,3.$$

13. Magnetita, Fe_3O_4 , hematita, Fe_2O_3 , și sideroza, FeCO_3 , fiind în stare pură, să se determine conținutul lor în fier.

Resolve

Masele lor moleculare sînt : 232 pentru Fe_3O_4 , 160 pentru Fe_2O_3 si 116 pentru FeCO_3 .

$$\begin{array}{rcl} 232 \text{ g Fe}_3\text{O}_4 & . & .168 \text{ g Fe} \\ 100 \text{ g Fe}_3\text{O}_4 & . & x \text{ g Fe} \end{array}$$

de unde

$$x = \frac{100 \cdot 168}{232} = 72,41 \% \text{ Fe.}$$

160 g Fe_2O_3112 g Fe
100 g Fe_3O_4	x g Fe

de unde

$$x = \frac{100 \cdot 112}{160} = 70\% \text{ Fe.}$$

116 g FeCO_3	56 g Fe
100 g FeCO_3	x g Fe

de unde

$$x = \frac{100 \cdot 56}{116} = 48,27\% \text{ Fe.}$$

Prin urmare, în funcție de conținutul de fier, magnetita este minereul cel mai bogat și sideroza minereul cel mai sărac.

14. Pentru a obține în fiecare cuptor înalt cite o tonă de fontă cu 92% Fe să se calculeze cantitatea de magnetită cu 72,41% Fe care trebuie introdusă în primul cuptor înalt, cantitatea de hematită cu 70% Fe, necesară în al doilea cuptor înalt, și cantitatea de sideroză cu 48,27% Fe, necesară în al treilea cuptor înalt.

Rezolvare

În primul cuptor înalt cantitatea necesară de magnetită este :

$$\frac{92}{72,41} = 1,27 \text{ t,}$$

În al doilea cuptor înalt cantitatea necesară de hematită este :

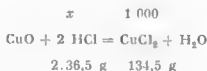
$$\frac{92}{70} = 1,31 \text{ t}$$

și în al treilea cuptor înalt cantitatea necesară de sideroză este :

$$\frac{92}{48,27} = 1,90 \text{ t.}$$

15. Să se calculeze cantitatea de acid clorhidric necesară la prepararea a 1 000 g CuCl_2 din CuO .

Rezolvare



Se stabilește proporția :

$$\frac{x}{73} = \frac{1\,000}{134,5}$$

de unde

$$x = \frac{73 \cdot 1\,000}{134,5} = 542,75 \text{ g HCl.}$$

STRUCTURA ATOMILOR

Atît proprietățile atomilor și nucleelor atomice cit și cele ale moleculelor și ionilor reprezintă nu numai o simplă însumare a proprietăților părților care intră în alcătuirea acestor particule, ci conțin trăsături noi, radical diferite de cele ale părților componente. De aceea atomii, nucleeele atomice, moleculele și ionii se numesc *sisteme integrale*.

Proprietățile sistemelor integrale se mai numesc proprietăți *integrative* și se datoresc interrelațiilor particulelor care intră în alcătuirea sistemelor respective.

Părțile integrate într-un sistem integral oarecare dobîndesc proprietăți noi, radical diferite de proprietățile pe care le manifestau înaintea procesului de integrare, deoarece în interiorul sistemului integral, format prin asamblarea lor, interacționează, influențindu-se reciproc. De exemplu, într-un atom oarecare nucleul atomic, a cărui sarcină electrică este Ze^+ , interacționează cu Z electroni din învelișul electronic al atomului și cele două cantități de electricitate, fiind egale și de semn contrar ($Ze^+ = Ze^-$), se neutralizează reciproc, conform legii lui *Charles Coulomb*, astfel încît atomul respectiv este electric neutru, manifestînd proprietăți integrative, radical diferite atît de cele ale nucleului atomic cit și de cele ale electronilor din înveliș.

În mod analog într-un nucleu atomic oarecare, nucleonii (protonii și neutronii) interacționează, influențindu-se reciproc, astfel încît nucleul respectiv manifestă proprietăți integrative, care se deosebesc radical atît de cele ale protonilor cit și de cele ale neutronilor. De exemplu, proprietățile integrative ale deuterionului se deosebesc radical de cele ale protonului și neutronului, care intră în alcătuirea deuterionului, iar proprietățile integrative ale tritonului diferă radical de cele ale protonului și ale celor doi neutroni, care intră în alcătuirea tritonului.

Proprietățile integrative ale unei molecule de apă sint complet diferite de cele ale atomilor de hidrogen și oxigen care intră în alcătuirea moleculei respective.

Atomii integrați într-o moleculă se deosebesc de aceiași atomi în stare liberă, deoarece în cursul integrării orbitalii lor suferă modificări radicale. Se spune adesea că molecula H_2 este formată din doi atomi de hidrogen. Din păcate însă această afirmație nu reflectă realitatea. Pentru a ne exprima corect, ar trebui să spunem că molecula H_2 este alcătuită din doi protoni și doi electroni, deoarece în cursul integrării are loc modificarea orbitalilor atomici, cunoscută sub numele de *hibridizare*.

În general, cînd doi atomi care îndeplinesc condiția de a se combina între ei, se apropie unul de altul la o distanță corespunzătoare diametrului moleculei pe care vor forma-o prin integrare, proprietățile lor se schimbă în salt, adică în mod brusc. S-a ajuns la concluzia că schimbarea are loc

în salt, deoarece în cursul integrării atomilor în moleculă nu s-a constatat existența vreunor particule intermediare.

Deosebiri esențiale există și între proprietățile unui ion și cele ale atomului din care provine. De exemplu, atomul de sodiu, $(1s^2) (2s^2) (2p^6) (3s^1)$, avînd un electron de valență în orbitalul $3s$, reacționează cu apa, dînd hidroxid de sodiu și hidrogen :



spre deosebire de ionul de sodiu $(1s^2) (2s^2) (2p^6)^+$ care nu descompune apa, ci se hidratează cu opt molecule de apă : $\text{Na}^+ . 8 \text{H}_2\text{O}$. Acest ion nu descompune apa, deoarece are în stratul L , devenit exterior, opt electroni cuplați (configurația electronică exterioară a neonului).

Între un sistem integral oarecare și părțile sale componente există *relații de interdependență*. De exemplu, orice atom acționează asupra nucleului său și asupra electronilor din înveliș, iar nucleul și electronii, la rîndul lor, își exercită acțiunea asupra atomului. Datorită acestor relații de interdependență atomii își mențin *integritatea* în cursul reacțiilor chimice. În mod analog orice moleculă acționează asupra atomilor din care este formată, iar aceștia, la rîndul lor, își exercită acțiunea asupra moleculei respective.

O moleculă oarecare este un sistem integral mai complex decît atomii componenți și oricare dintre atomii respectivi este, la rîndul lui, un sistem integral mai complex decît nucleul său atomic. Prin urmare, între o moleculă oarecare și atomii din care este formată există relații de interdependență și de *subordonare*. De exemplu, moleculei de H_2O îi sînt subordonați atomii componenți, iar moleculei de dioxid de carbon i se subordonează atomul de carbon și cei doi atomi de oxigen care intră în alcătuirea moleculei respective.

În funcție de cele amintite mai sus, se poate spune că *întregul univers este, de fapt, o înlănțuire nesfîrșită de sisteme integrale, legate între ele prin relații genetice și ierarhice*.

Pe lingă sistemele integrale, în natură există și sisteme, ale căror proprietăți reprezintă doar o simplă însumare a proprietăților părților componente și care, datorită acestui fapt, se numesc *sisteme sumative*. Din grupul acestor sisteme fac parte *amestecurile*. Atît substanțele care se află în natură cît și cele obținute prin prelucrarea diferitelor materii prime se înfățișează de regulă sub formă de amestecuri. Aerul, de exemplu, este un sistem sumativ, deoarece principalele gaze din care este alcătuit : diazotul, dioxidul și argonul își păstrează proprietățile neschimbate și, datorită acestui fapt, pot fi separate unele de altele.

Noțiunea de sistem sumativ se poate înțelege mai ușor cu ajutorul conceptului de *entropie* (gr. *entropus*, reîntoarcere, involuție). Entropia se notează cu litera S și se reprezintă prin relația :

$$S = k \ln w, \quad (35)$$

în care k este constanta lui Boltzmann ($k = 1,38 \cdot 10^{-16}$ erg/ $^\circ\text{K}$) iar w reprezintă *probabilitatea termodinamică* a unei stări oarecare.

Existența unui amestec are o probabilitate termodinamică mai mare decît existența componentelor sale în stare izolată și, de aceea, entropia unui amestec este mai mare decît cea a componentelor sale în stare izolată.

Astfel se explică faptul că la izolarea componentelor dintr-un amestec entropia acestuia trebuie micșorată și pentru aceasta este necesară consumarea unei anumite cantități de energie.

Orice sistem sumativ există atit timp cit componentele sale coexistă. Astfel, dacă unul dintre componentele aerului este îndepărtat printr-un mijloc oarecare, existența aerului ia sfârșit.

Un sistem sumativ oarecare se transformă în anumite condiții într-un sistem integral. De exemplu, sistemul sumativ, alcătuit dintr-un volum de diazot și trei volume de dihidrogen, se transformă reversibil în amoniac, în anumite condiții de presiune și temperatură și în prezența unor catalizatori :



Moleculele de diazot și dihidrogen, care sînt sisteme integrale în sistemul sumativ al celor două gaze inițiale, se transformă prin combinare în molecule de amoniac, care sînt tot sisteme integrale, însă proprietățile lor integrative se deosebesc radical de cele ale moleculelor de diazot și dihidrogen.

Între sistemele integrale și cele sumative există sisteme *intermediare* numite *soluții*, care manifestă în același timp atit proprietăți integrative cît și proprietăți sumative. În grupul proprietăților integrative ale soluțiilor intră procesele chimice care însoțesc dizolvarea, cum sînt, de exemplu, *absorbția*, respectiv *degajarea căldurii* și *asociația moleculară*, manifestată prin intermediul *legăturilor de hidrogen*. Din grupul proprietăților sumative fac parte anumite procese fizice, datorită cărora substanțele dizolvate își păstrează în cursul dizolvării compoziția chimică și proprietățile. De aceea substanțele dizolvate pot fi separate de solvenții lor din soluțiile respective prin diferite mijloace fizice.

Atomii, moleculele, ionii și celelalte particule care intră în alcătuirea materiei se află în mișcare neconținută. Mișcarea reprezintă rațiunea de a fi a materiei, modul ei de existență. Despre mișcarea materiei F. Engels în cartea sa *Anti-Dühring* scria : „Mișcarea este modul de existență a materiei. Niciodată și nicăieri n-a existat materie fără mișcare și nici nu poate exista”¹.

Natura este reprezentată de materia în mișcare. Mișcarea, fiind nesfârșită ca și materia, nu poate fi nici creată din nimic și nici distrusă, adică redusă la nimic. Cauza mișcării materiei rezidă în ea însăși, fiind determinată de *legea unității și luptei contrariilor*, de interacțiunile laturilor, tendințelor și proceselor cotrare, existente în orice sistem integral, în orice fenomen, precum și de interacțiunile sistemelor integrale cu diferite fenomene din afara lor.

3.1. MODELUL ATOMIC AL LUI E. RUTHERFORD

În 1.4.2.1 s-a amintit doar în treacăt că devierea razelor α emise de elementul radioactiv numit poloniu la trecerea lor prin foițe metalice subțiri, efectuată de E. Rutherford în 1911, a condus la descoperirea

¹ Engels, F., *Anti-Dühring*, Editura Politică, București, 1966, p. 62.

nucleului atomic și la elaborarea primului model planetar al atomului. În acest model prin nucleu atomic se înțelege partea centrală a atomului, în care se află sarcinile electrice pozitive și este concentrată aproape toată masa atomului. Electronii, la rindul lor, se deplasează, descriind în jurul nucleului orbite circulare, respectiv eliptice, întocmai după cum planetele gravitează în jurul Soarelui. Din acest punct de vedere atomul ar putea fi asemuit într-o oarecare măsură cu un sistem solar în miniatură.

Raza atomului este în jur de 10^{-10} cm (10^{-2} Å), iar raza nucleului atomic este de aproape 10^{-15} cm (10^{-7} Å), nucleul atomic fiind de o sută de mii de ori mai mic decât atomul în care este inclus.

În spațiul intraatomic, cuprins între nucleu și stratul electronic exterior al atomului, se află Z electroni și cimpurile generate de aceste particule.

Electronii care gravitează în jurul nucleului descriu orbite circulare, dacă forța lor *centripetă* ($f = e^2/r^2$) este egală cu forța lor *centrifugă* ($f = mv^2/r^2$).

Prin intermediul acestui model atomic au fost explicate *proprietățile optice, magnetice și chimice* ale atomilor. Astfel, proprietățile optice ale atomilor se datorează interacțiunii razelor luminoase cu cimpurile electrice din interiorul atomilor, iar proprietățile lor magnetice sînt determinate de cimpul magnetic, creat de curenții electrice circulari, generați în cursul deplasării electronilor în jurul nucleului. Proprietățile chimice se datorează pe de o parte faptului că atomii metalelor, cedînd electronii lor de valență, se transformă în ioni pozitivi, iar pe de altă parte faptului că atomii nemetalelor, primind în același timp electronii cedați de atomii metalelor, se transformă în ioni negativi.

Din păcate însă, cu ajutorul acestui model atomic, cercetătorii n-au putut să explice nici modul în care electronii sînt repartizați în jurul nucleului atomic, nici spectrele de linii ale atomilor și nici mecanismul prin care energia luminoasă este absorbită și emisă.

3.1.1. SPECTRE ATOMICE

Pentru cercetarea spectrelor se utilizează *spectroscopice, spectrografe și spectrometre*. În timp ce la spectroscop observarea spectrului este exclusiv vizuală, la spectrograf este înregistrată fotografic, iar la spectrometru variația intensității componentelor spectrale este înregistrată electric, ceea ce îi conferă un surplus de sensibilitate față de celelalte aparate similare.

Poziția unei linii spectrale se poate preciza cu ajutorul lungimii de undă care se exprimă în *nanometri*¹ (nm) sau în *angströmi* (Å). De exemplu, lungimea de undă a liniei galbene a sodiului, λ_D , este egală cu 589 nm sau 5 890 Å.

Atomii substanțelor în stare gazoasă, absorbînd energie, trec din starea inițială, neexcitată, într-o stare excitată care durează 10^{-7} — 10^{-8} s.

¹ Un nanometru (lat. *nanus*, pitic) este a milarda parte dintr-un metru: $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} = 10^{-7} \text{ cm} = 10 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 10 \text{ Å}$.

Cînd atomii revin în starea inițială, energia absorbită este emisă sub formă de energie radiantă. În aceste condiții iau naștere *spectrele de emisie*. Aceste spectre pot fi: *de flacără*, *de arc* și *de scînteie*, după cum excitarea atomilor a avut loc în flacără unui bec de gaz, într-un arc electric și respectiv într-o scînteie electrică. Spectrele de emisie ale atomilor sînt: *de linii* și *de serii*. Spectrele de serii sînt formate din linii spectrale foarte apropiate între ele, grupate în *serii spectrale*, despre care se va vorbi în cele ce urmează.

Prin cercetarea spectrelor atomice se pot strînge informații privind atît structura învelișului electronic cît și absorbția și emisia energiei luminoase de către atomii respectivi.

În afară de spectrele atomice există și *spectre moleculare* care se datoresc unor tranziții ale electronilor între diferite nivele energetice ale moleculelor în stare liberă. Astfel de spectre sînt caracteristice combinațiilor chimice și sînt situate în regiunile: infraroșie ($\lambda > 760$ nm), vizibilă (760—380 nm) și ultravioletă ($\lambda < 380$ nm) ale spectrului luminos. Spectrele moleculare se mai numesc *spectre de benzi*, deoarece sînt formate din benzi (grupuri) de linii spectrale, foarte apropiate între ele. Spectrele de benzi, la rîndul lor, pot fi: *de rotație*, *de vibrație-rotație* și *electronice*.

3.1.1.1. Spectrul atomic al hidrogenului

Dacă într-un tub catodic cu hidrogen la presiunea de 0,1—1 torr se produc descărcări electrice, gazul respectiv emite lumină. Lumina emisă trece printr-un spectrograf cu prismă și lentile de cuarț, spectrul atomic al hidrogenului fiind înregistrat fotografic. Acest spectru este format din cinci *serii spectrale*, alcătuite din foarte multe linii, seriile respective fiind situate în toate regiunile spectrului luminos. De exemplu, seria spectrală a hidrogenului, situată în vizibil, (fig. 12) se numește seria *Balmer*

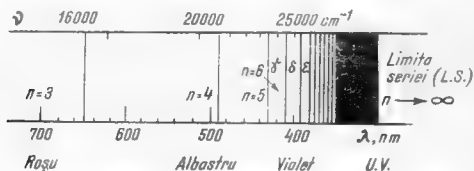


Fig. 12. Spectrul atomic al hidrogenului (seria Balmer).

și este alcătuită din numeroase linii spectrale, dintre care cele mai însemnate sînt: linia H_α , situată în roșu, linia H_β , situată în albastru, și liniile H_γ , H_δ și H_ϵ , situate în violet. După aceste linii spectrale urmează altele cu lungimi de undă din ce în ce mai mici și mai apropiate între ele, din ce în ce mai puțin intense și mai greu observabile, astfel încît spectrul

de linii, discontinuu, se transformă în spectru continuu. Liniile spectrale amintite mai sus au următoarele lungimi de undă : 656,3 nm (H_α), 486 nm (H_β), 434 nm (H_γ), 410 nm (H_δ) și 397 nm (H_ϵ).

Valorile *numerelor de undă*¹ corespunzătoare se află din relația empirică, stabilită de J. J. Balmer în 1885 :

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (36)$$

în care R este constanta Rydberg = 109677,76 cm⁻¹ și $n = 3, 4, 5, \dots$. Astfel, pentru $n = 3$ rezultă numărul de undă al liniei H_α :

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) = \frac{5R}{36}, \quad (37)$$

pentru $n = 4$ rezultă numărul de undă al liniei H_β :

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{4^2} \right) = \frac{3R}{16}, \quad (38)$$

pentru $n = 5$ rezultă numărul de undă al liniei H_γ :

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{5^2} \right) = \frac{21R}{100}. \quad (39)$$

ș.a.m.d.

Relația lui Balmer a fost generalizată de W. Ritz în 1908, fiind axată pe *principiul de combinație* Rydberg-Ritz, potrivit căruia numărul de undă ν' este egal cu diferența a doi termeni spectrali :

$$\nu' = \frac{R}{n_1^2} - \frac{R}{n_2^2}, \quad (40)$$

în care $n_2 > n_1$. Primul termen spectral reflectă seria, numindu-se *termen al seriei* sau *termen constant*, iar ultimul termen spectral se referă la linia spectrală, numindu-se *termen al liniei* sau *termen curent*.

Celelalte serii spectrale ale hidrogenului sînt : seria Paschen (descoperită de F. Paschen în 1908), situată în infraroșu :

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (41)$$

în care $n = 4, 5, 6, \dots$

¹ Numărul de undă, ν' , este inversul lungimii de undă, $1/\lambda$, adică numărul undelor electromagnetice dintr-un cm : $\nu' = 1/\lambda$. Acest număr poate fi reprezentat și prin raportul dintre frecvența ν și viteza c a luminii în vid : $\nu' = \nu/c$.

Frecvența ν a unei unde electromagnetice este raportul dintre viteza c a luminii în vid și lungimea sa de undă : $\nu = c/\lambda$.

seria **B r a c k e t t** (descoperită de **F. S. B r a c k e t t** în 1922), situată tot în infraroșu :

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (42)$$

în care $n = 5, 6, 7, \dots$

seria **P f u n d** (descoperită de **A. H. P f u n d** în 1924), situată, de asemenea, în infraroșu :

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (43)$$

în care $n = 6, 7, 8, \dots$

și seria **L y m a n** (descoperită de **T. L y m a n** în 1906—1916), situată în ultraviolet :

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (44)$$

în care $n = 2, 3, 4, \dots$

Dacă în relațiile de mai sus n_2 tinde către infinit ($n_2 \rightarrow \infty$), relația :

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{R}{n_1^2} - \frac{R}{\infty}, \quad (45)$$

devine

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{R}{n_1^2}, \quad (46)$$

și se numește *limita seriei (L.S.)*. În aceste condiții numerele de undă au următoarele valori : R pentru seria **L y m a n**, $R/4$ pentru seria **B a l m e r**, $R/9$ pentru seria **P a s c h e n**, $R/16$ pentru seria **B r a c k e t t** și $R/25$ pentru seria **P f u n d**.

Deoarece atomii elementelor din grupele **Ia** și **Ib** au un singur electron de valență, spectrele lor sînt analoage spectrului atomic al hidrogenului.

3.1.1.2. Teoria cuantelor

M a x P l a n c k, pentru a interpreta mecanismul absorbției și emisieii de energie luminoasă, a elaborat în 1900 teoria care-i poartă numele. În această teorie, numită și teoria cuantelor, se consideră că lumina se comportă în absorbția și emisia energiei luminoase ca și cum ar fi alcătuită din corpuscule numite *cuante de lumină* sau *fotoni*. Astfel, o rază de lumină *monocromatică*, de lungime de undă λ și frecvență ν , este absorbită sau emisă discontinuu, sub forma unor cuante de energie ϵ , egale cu $h\nu$:

$$\epsilon = h\nu,$$

în care h este constanta universală a lui **P l a n c k** sau *cuanta de acțiune* : $h = 6,62 \cdot 10^{-27}$ erg.s. și ν frecvența.

3.1.1.3. Efectul fotoelectric

Cînd asupra unei plăci metalice, de exemplu, de zinc cade un fascicul de raze ultraviolete sau de raze X, metalul respectiv emite electroni. De aceea electronii emiși se numesc *fotoelectroni* și emisia lor se numește *efect fotoelectric*. Acest efect are loc, numai dacă lungimea de undă a luminii incidente este sub 350 nm. Lungimea de undă maximă, la care efectul fotoelectric poate avea loc, se numește *prag fotoelectric*. Acesta se exprimă în nanometri și reprezintă o caracteristică însemnată privind *fotosensibilitatea* metalelor. Astfel, metalele alcaline sînt cele mai fotosensibile dintre metale și, de aceea, pragul lor fotoelectric este situat în regiunea vizibilă a spectrului luminos. De exemplu, sodiul, avînd pragul fotoelectric la 650 nm, emite fotoelectroni chiar sub influența razelor luminoase, ale căror lungimi de undă sînt cuprinse între 380 și 650 nm.

Fizicianul german Albert Einstein a elaborat în 1905 teoria cu privire la efectul fotoelectric, subliniind că energia unui foton este egală cu energia de ionizare E_i , necesară expulzării electronului din rețeaua metalică, plus energia cinetică, $mv^2/2$, a fotoelectronului:

$$h\nu = E_i + mv^2/2, \quad (47)$$

relația de mai sus fiind cunoscută sub numele de *ecuația fotoelectrică* a lui Einstein. Energia cinetică a fotoelectronilor se măsoară, determinîndu-se diferența de potențial, V , care întîrzie fotoelectronii să ajungă la electrodul colector, numîndu-se din această cauză *diferență de potențial întîrziatoare*. În acest caz se poate scrie:

$$eV = mv^2/2, \quad (48)$$

în care produsul eV se numește electronvolt și reprezintă lucrul mecanic efectuat împotriva cîmpului electrostatic.

Făcîndu-se înlocuirea în relația (47) se obține:

$$h\nu = E_i + eV, \quad (49)$$

de unde

$$eV = h\nu - E_i,$$

sau

$$V = \frac{h}{e} \nu - \frac{E_i}{e}. \quad (50)$$

Relația (50) exprimă dependența liniară dintre diferența de potențial întîrziatoare și frecvența ν a razelor incidente și este reprezentată grafic în figura 13. Această relație reprezintă, de fapt, ecuația unei drepte de forma: $y = mx + b$ în care m este *coeficientul unghiular* și b *ordonata la origine*. Din relația (50) rezultă că raportul h/e dintre constanta lui Planck și sarcina electronului reprezintă coeficientul unghiular al dreptei. Pragul fotoelectric este la intersecția dreptei cu axa frecvențelor.

Fizicianul american R. A. Millikan a verificat experimental ecuația fotoelectrică a lui Einstein și prin intermediul unei celule

fotoelectrice (fig. 14) a măsurat diferența de potențial întârziătoare. Celula fotoelectrică, numită și *ochi electric*, are multiple și variate întrebuințări ca, de exemplu, în filmul sonor, televiziune, la deschiderea și închiderea automată a ușilor, la asigurarea pazei contra incendiilor etc.

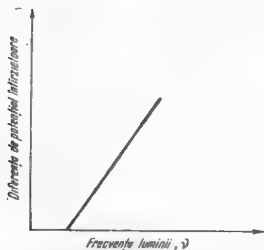


Fig. 13. Reprezentarea grafică a dependenței liniare dintre diferența de potențial întârziătoare și frecvența ν a razelor incidente.

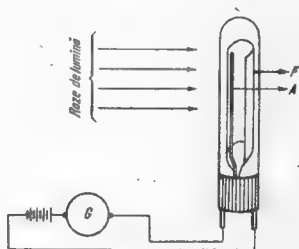


Fig. 14. Reprezentarea schematică a unei celule fotoelectrice:

A - anod; F - fotocatod; G - galvanometru.

3.1.1.4. Raze X

Aceste raze se numesc și raze Roentgen, deoarece au fost descoperite de fizicianul german Wilhelm Conrad Roentgen în 1895 prin intermediul unui tub catodic Crookes (fig. 15). În acest tub presiunea era de 10^{-3} torr și tensiunea de accelerare la electrozi de 10^4 volți.

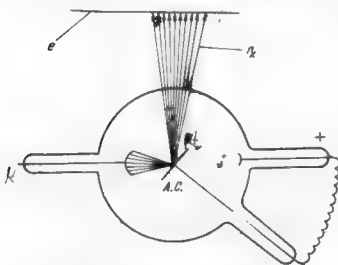


Fig. 15. Tub W. Crookes pentru obținerea razelor X:

A.C. - anticatod; X - raze X; e - ecran fluorescent.

În tubul Coolidge, utilizat ulterior în același scop, presiunea era de 10^{-7} torr și tensiunea de accelerare la electrozi de 10^5 volți. Deoarece la descoperirea acestor raze caracterul lor era complet necunoscut, razele respective au fost denumite raze X. Abia în 1898 fizicienii G. G. Stokes și J. Stoney au observat că razele X nu sunt deviate de un cîmp electric sau de unul magnetic, avînd deci un caracter electromagnetic, întocmai ca razele luminoase. Spre deosebire însă de acestea din urmă care

au lungimi de undă de 760—380 nm, razele X au lungimi de undă cuprinse între 0,1 și 1 nm.

Fizicianul Max von Laue a realizat difracția razelor X cu ajutorul dispozitivului reprezentat schematic în figura 16. Razele X,

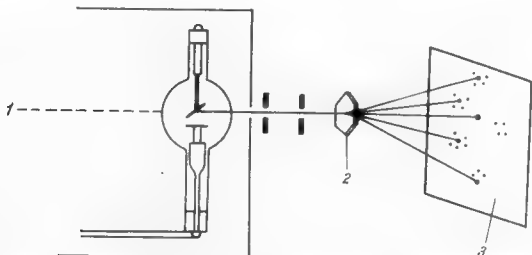


Fig. 16. Procedul Max von Laue pentru difracția razelor X prin cristale:
1 — tub electronic; 2 — cristal; 3 — placă fotografică.

căzînd pe suprafața unui cristal, formează pe placa fotografică situată îndărătul cristalului pete de intensitate diferită, situate simetric față de incidența razelor respective. Astfel de pete reprezintă franje de interferență, formate în urma difracției razelor X, la trecerea lor prin cristal.

Difracția razelor X are loc numai pentru anumite valori ale unghiului lor de incidență. În figura 17 este reprezentată schematic interferența razelor X pe planele atomice ale unui cristal. Razele X paralele X_1 și X_2 sînt reflectate de două plane atomice, paralele și vecine. Interferența are loc, deoarece între razele X_1 și X_2 există o diferență de drum ($EN + NF$). Cînd această diferență de drum este egală cu lungimea de undă a razelor X sau cu un multiplu de număr întreg n delungimi de undă :

$$EN + NF = n\lambda, \quad (51)$$

se produce un *maxim* de interferență, adică un maxim de intensitate luminoasă, concretizat printr-o pată intensă pe placa fotografică.

Dacă se notează cu d distanța dintre două plane atomice paralele și vecine, se poate scrie :

$$EN + NF = d \sin \alpha, \quad (52)$$

în care d se numește *constanta rețelei* și α unghiul pe care raza X

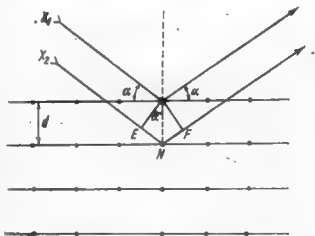


Fig. 17. Interferența a razelor X pe planele atomice ale unui cristal:

X_1 și X_2 — raze X incidente, paralele; d — constantă de rețea; $EN + NF$ — diferență de drum.

respectivă îl face cu fața cristalului. Prin urmare, în funcție de constanta rețelei și de unghiul de incidență α al razelor X, relația (52) devine :

$$2d \sin \alpha = n\lambda, \quad (53)$$

de unde

$$\lambda = \frac{2d \sin \alpha}{n}. \quad (54)$$

Relația (53) respectiv (54), stabilită în mod independent de cristalografii rusi I. V. Vulf și de fizicienii englezi William H. Bragg și fiul său Lawrence Bragg, este cunoscută mai ales sub numele de legea Vulf-Bragg.

Razele X se formează în interiorul unui tub catodic, la întâlnirea razelor catodice cu suprafața unui *anticatod*, înclinat la 45° pe direcția lor de propagare. Pentru a se obține radiația X, caracteristică unui element oarecare, se utilizează un anticatod confecționat din elementul respectiv sau dintr-un compus al acestuia. Anticatodul interacționează cu electronii din fluxul catodic și se încălzește puternic, uneori chiar pînă la temperatura sa de topire, datorită cantității mari de energie care se eliberează. Pentru evitarea acestui neajuns anticatodul este confecționat de regulă dintr-un metal greu fuzibil, cum este, de exemplu, platina.

Sub influența fluxului catodic elementul care ne interesează și se află în alcătuirea anticatodului, emite raze X, care străbat sticla tubului catodic și pătrund în aerul înconjurător.

Emisia razelor X este, de fapt, un efect fotoelectric *invers*, care se produce în cursul interacțiunii electronilor rapizi din fluxul catodic cu electronii din straturile profunde ale atomilor. Deoarece toată energia eV a unui electron se transformă într-un foton, iar energia de ionizare, E_i , a metalului utilizat ca anticatod este neglijabilă în raport cu ceilalți termeni ai relației (47), astfel încît relația respectivă devine :

$$h\nu = eV. \quad (55)$$

În lumina teoriei lui Planck, despre care s-a amintit, razele X se produc astfel: electroni rapizi din fasciculul catodic pătrund pînă la straturile electronice profunde ale atomilor din metalul anticatodului, unde este dislocat cîte un electron din fiecare atom în parte. În același timp fiecare electron dislocat este înlocuit printr-un electron cedat din stratul exterior al atomului respectiv. Drept urmare, fiecare atom de platină, cedînd cîte un electron din stratul său exterior, se transformă, la rîndul lui, într-un ion monovalent ($\text{Pt}-e^- \rightarrow \text{Pt}^+$).

Energia E_2 a electronilor din stratul exterior al atomilor este mai mare decît energia E_1 a electronilor din straturile lor profunde. De aceea cînd electronul se deplasează din stratul exterior al unui atom într-unul din straturile sale profunde, energia electronului respectiv crește cu diferența energiilor, egală cu $(E_2 - E_1)$. Electronul venit din stratul exterior, pentru a se menține în stratul profund al atomului, emite energia acumulată sub forma unei cuante de energie egală cu $h\nu$:

$$E_2 - E_1 = h\nu. \quad (56)$$

Cu cât diferența energiilor, egală cu $(E_2 - E_1)$, este mai mare, cu atât energia razei X emise este mai mare, avînd deci o frecvență mai mare și o lungime de undă mai mică.

Razele X, fiind electromagnetice, nu sînt deviate de un cîmp electric sau de unul magnetic; ionizează aerul și gazele, descărcînd un electroscope; impresionează plăcile și filmele fotografice și produc fluorescența unor substanțe ca, de exemplu, *tetracianoplatinatul de bariu*, $\text{Ba}[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Pătrund prin foițe metalice subțiri și prin unele materiale opace pentru razele luminoase, cum sînt, de exemplu, lemnul, cartonul, carnea etc. cu excepția foilor metalice groase, mai ales de plumb, a oaselor etc.

Razele X sînt *bactericide*, adică distrug bacteriile și au efect *mutagen*, determinînd unele mutații în secvența unor componente biochimice și produc anumite anomalii în diviziunea celulară.

În funcție de lungimea de undă, razele X sînt de două feluri: raze X *moi* ($\lambda = 0,04 \text{ nm}$) și raze X *dure* ($\lambda = 0,02 \text{ nm}$). Razele X *dure*, avînd o lungime de undă mai mică decît razele X *moi*, respectiv o frecvență mai mare și o energie mai mare, pătrund mai adînc în organism decît celelalte raze X.

Cantitatea razelor X și a razelor γ se măsoară cu ajutorul unității numită *roentgen* (R): *cantitatea de raze X sau de raze γ care produce prin ionizarea unui cm^3 de aer o sarcină electrică egală cu un franklin*.

Cercetătorul C.G. Barkla a constatat că, la întîlnirea razelor X cu un obstacol, iau naștere așa-zisele raze catodice *blînde*, raze X *primare* și raze X *secundare*. Emisia razelor catodice *blînde* se datorește unui efect fotoelectric: din atomii substanței care intră în alcătuirea obstacolului razele X dislocă electroni care sînt puși în libertate sub formă de raze catodice. Denumirea de *blînde* ce li se atribuie acestor raze catodice este justificată, deoarece energia lor este mai mică decît a razelor catodice generatoare de raze X.

Razele X *primare* au o intensitate egală cu cea a razelor X incidente, iar razele X *secundare* au o energie mai mică decît a celor *primare* și sînt caracteristice fiecărui metal în parte.

Spectrul de raze X al unui element cu $Z > 10$ se obține lăsîndu-se să cadă astfel de raze pe suprafața unui cristal dintr-o combinație a elementului respectiv. Spectrul format este alcătuit din *serii spectrale* care, la rîndul lor, sînt formate din linii spectrale. Seriile spectrale se notează prin literele K, L, M etc., în ordinea crescătoare a lungimilor de undă, iar liniile spectrale prin literele alfabetului grec, α , β , γ etc., în ordinea descrescătoare a lungimilor de undă. De exemplu, liniile seriei spectrale K se notează prin K_α , K_β , K_γ etc.

Trebuie subliniat că spectre de raze X formează numai elementele în stare solidă la temperatura obișnuită cu $Z > 10$.

Fizicianul englez Henry Gwyn-Jeffreys Moseley, comparînd spectrele de raze X ale diferitelor elemente cu $Z > 10$, a constatat în 1913 că pe măsura creșterii maselor atomice A și a numerelor de ordine Z ale elementelor, liniile lor spectrale se deplasează spre lungimi de undă mai mici, respectiv frecvențe mai mari. De exemplu, linia K_α a unui element cu numărul atomic Z este puțin deplasată spre o lungime de undă mai mică, respectiv o frecvență mai mare decît linia K_α a elementului cu numărul atomic $Z-1$.

H.G.J. Moseley, cercetînd spectrele de raze X ale elementelor, a descoperit legea ce-i poartă numele: *rădăcina pătrată a frecvenței ν a unei linii din spectrul de raze X este o funcție liniară a numărului atomic Z al elementului*. Pentru elementele cu $Z > 10$:

$$\sqrt{\nu} = K(Z - a), \quad (57)$$

în care K și a sînt unele constante a căror semnificație va fi relevată în rîndurile următoare.

Frecvența ν fiind egală cu c/λ și raportul ν/c fiind egal cu numărul de undă ν' , legea lui Moseley poate fi scrisă și sub forma:

$$\nu' = R(Z - a)^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad (58)$$

în care R este constanta lui Rydberg ($109677,76 \text{ cm}^{-1}$); Z — numărul atomic mai mare decît 10; a — constanta numită de *ecranare*, care reflectă numărul electronilor existenți între nucleul atomic și stratul căruia i-a aparținut electronul dislocat; iar $n_1 = 1, 2, 3, \dots$ și $n_2 = n_1 + 1, n_1 + 2, n_1 + 3, \dots$ se numesc *numere cuantice*.

În cazul seriei spectrale K_α legea lui Moseley se exprimă prin relația:

$$\nu' = R(Z - 1)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) = \frac{3}{4} R(Z - 1)^2 = 2,47 \cdot 10^{15} (Z - 1)^2. \quad (59)$$

În figura 18 este reprezentată dependența liniară dintre rădăcina pătrată a numărului de undă al liniei spectrale K_α a unor elemente și numărul lor atomic $Z = 12 - 50$. Din diagramă lipsesc liniile spectrale K_α ale argonului și kriptonului, ale căror combinații chimice în stare solidă erau necunoscute, și linia K_α a tehneciului cu $Z = 43$, care era necunoscut la data cînd au fost obținute spectrele de raze X ale celorlalte elemente din grupul amintit mai sus.

Cu ajutorul spectrelor de raze X au fost trase următoarele concluzii:

- între elementele H și He nu există nici un alt element;
- elementele cu $Z = 43, 61, 72, 75, 85$ și 87 lipseau, deoarece la data respectivă erau nedescoperite încă;
- inversiunile Ar-K, Co-Ni și Te-I, admise ca excepții chiar de Mendeleev în sistemul periodic, erau perfect justificate.

Prin intermediul legii lui Moseley s-a dovedit că periodicitatea proprietăților elementelor depinde de numărul atomic Z și nu de masa atomică A .

Ulterior van der Broeck a subliniat că Z are o semnificație dublă, reprezentînd atît numărul de ordine al elementelor în sistemul periodic cît și numărul protonilor, egal cu cel al electronilor din atomii elementului respectiv.

Din cercetarea atomilor cu ajutorul razelor X s-a ajuns la concluzia că seriile spectrale K, L, M etc. ale spectrului de raze X sînt în evidență nivelele de energie K, L, M etc. ale electronilor din atomii cercetați.

Razele X sînt foarte importante, în primul rînd din punct de vedere teoretic, deoarece cu ajutorul lor s-a determinat numărul atomic Z al

elementelor și modul în care electronii sînt repartizați în straturile K , L , M etc.

În al doilea rînd astfel de raze sînt extrem de însemnate din punct de vedere practic, deoarece se întrebuintează în chimia analitică, în cristalografie, medicină și defectoscopie. De exemplu, în unele amestecuri existența unui element chimic oarecare poate fi depistată cu ajutorul spectrului de raze X , fără a se izola elementul respectiv din proba de analizat.

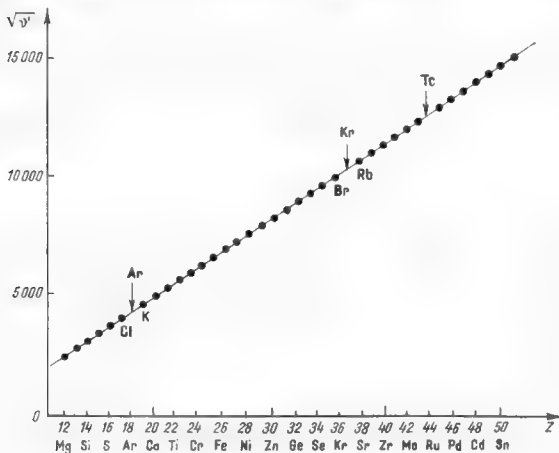


Fig. 18. Reprezentarea grafică a variației $\sqrt{\nu'}$ a liniei $K\alpha$ din spectrul de raze X al elementelor în funcție de numărul atomic Z .

Cu ajutorul difracției razelor X prin cristale au fost determinate structurile rețelelor cristaline și valorile constantelor lor, precum și cele ale razelor ionice.

În medicină razele X se utilizează atât în roentgenodiagnosticarea unor boli interne cît și în roentgenoterapie, adică în terapia diferitelor boli cu ajutorul acestor raze. Roentgenodiagnosticarea se bazează pe absorbția diferențiată a acestor raze de diferitele părți ale organismului examinat. În roentgenodiagnosticare intră radioscopia și radiografia, în care imaginea radioscopică este înregistrată fotografic. Pe lângă radiografiile pulmonare și ale oaselor se obțin și radiografiile speciale, cum sînt, de exemplu, urografia (radiografia rinichilor și a căilor urinare), colecistografia (radiografia vezicii biliare (colecist) și a căilor biliare) și angiografia (radiografia vaselor sanguine). Roentgenoterapia (X -terapie, radioterapie) se bazează

pe utilizarea razelor X în tratamentul unor inflamații, tumori, dermite (boli de piele) etc. Cei care lucrează în secțiile medicale de roentgenodiagnostic și roentgenoterapie, pentru a-și apăra organismul împotriva efectelor dăunătoare ale razelor X, trebuie să respecte cu strictețe instrucțiunile privind protecția muncii (purtarea unor șorțuri prevăzute cu plăci de plumb, blindarea generatoarelor de raze X etc.).

Prin defectoscopie (lat. *defectus*, lipsă + gr. *skopia*, examinare), eventualele goluri și fisuri, existente în piesele metalice și în unele materiale, sunt depistate cu ajutorul razelor X, al razelor γ (defectoscopie cu raze gamma sau gammagrafie) sau al ultrasunetelor (defectoscopie cu ultrasunete). În cazul defectoscopiei cu raze X, obiectele presupuse defecte sunt iradiate cu ajutorul acestor raze care impresionează diferențiat un film fotografic, situat îndărătul obiectelor de examinat.

Depistarea golurilor și fisurilor este posibilă, deoarece razele X trec mai ușor prin acestea, impresionând mai puternic filmul care datorită acestui fapt se înnegrește mai intens în locurile respective.

3.2. MODELUL ATOMIC AL LUI N. B O H R

Fizicianul danez Niels Bohr, biziundu-se pe postulatele sale, deduse din teoria cuantelor, elaborată de Max Planck, a dezvoltat în 1913 modelul atomic al predecesorului său E. Rutherford, elaborând un nou model al atomului care-i poartă numele.

În primul postulat N. Bohr susține că în atomul de hidrogen electronul gravitează în jurul nucleului, descriind numai acele orbite numite *permise* sau *staționare*, deoarece atît timp cît electronul le descrie, energia atomului rămîne staționară, adică atomul respectiv nu primește și nu emite energie.

În postulatul al doilea N. Bohr consideră că atomul primește sau emite energie numai la trecerea sa dintr-o stare staționară în alta, energia sa fiind cuantificată, adică variind discontinuu sub formă de cuante.

Cînd atomul de hidrogen se află în stare *neexcitată* (fundamentală), adică fără să primească sau să emită energie, electronul său gravitînd în jurul nucleului, descrie cea mai apropiată orbită posibilă. Starea staționară a atomului în stare neexcitată se notează cu E_1 . Dacă însă atomul respectiv este excitat, adică primește energie, electronul său se distanțează de nucleu prin salt, descriind în jurul acestuia o orbită staționară, care are o rază și o energie mai mari decît cele ale orbitei inițiale. Starea excitată a atomului se notează cu E_2 . După un interval de timp, aproximativ egal cu 10^{-8} s, electronul redescrive orbita inițială, iar energia primită de atom, $(E_2 - E_1)$, este emisă sub forma unei cuante $h\nu$ de energie radiantă, fiind dată de relația (56), din care se poate scoate valoarea frecvenței ν :

$$\nu = \frac{E_2}{h} - \frac{E_1}{h}. \quad (60)$$

Numărul de undă ν' , fiind dat de relația: $\nu' = 1/\lambda = \nu/c$, relația precedentă se mai poate scrie:

$$\nu' = \frac{E_2}{ch} - \frac{E_1}{ch} \quad (61)$$

Orbita staționară, descrisă de electron în jurul nucleului cu viteza v , este circulară, dacă forța centripetă, e^2/r^2 , a electronului, este egală cu forța sa centrifugă, mv^2/r :

$$\frac{e^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r}, \quad (62)$$

sau

$$\frac{e^2}{r} = mv^2,$$

sau

$$mv^2 r = e^2. \quad (63)$$

Produsul mv se numește *cantitate de mișcare*, iar $2\pi mvr$, *moment al cantității de mișcare* în raport cu orbita staționară, descrisă de electron în jurul nucleului. Conform celui de-al treilea postulat al lui N. Bohr, numit de regulă *postulat adițional*, momentul amintit mai sus este *cuantificat*, adică variază numai discontinuu, fiind un multiplu al cuantei de acțiune:

$$2\pi mvr = nh \quad (64)$$

în care n este un număr întreg numit *număr cuantic principal*, avind valorile: 1, 2, 3, ... n .

Relația (64) se mai poate scrie:

$$mvr = \frac{nh}{2\pi}. \quad (65)$$

Pentru calcularea orbitelor staționare ale electronului relația (65) se ridică la pătrat:

$$m^2 v^2 r^2 = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2},$$

și se împarte la relația (63):

$$\frac{m^2 v^2 r^2}{mv^2 r} = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 e^2},$$

de unde

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m e^2}. \quad (66)$$

Numărul cuantic principal n avind valorile 1, 2, 3, ..., razele r_1 , r_2 , r_3 , ... ale orbitelor staționare descrise de electron în jurul nucleului au valorile:

$$r_1 = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} = 0,053 \text{ nm}; \quad r_2 = \frac{4h^2}{4\pi^2 m e^2} = 4r_1 = 0,212 \text{ nm};$$

$$r_3 = \frac{9h^3}{4\pi^2 me^3} = 9r_1 = 0,477 \text{ nm}; \quad r_n = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 me^2} = n^2 r_1 = n^2 \cdot 0,053 \text{ nm},$$

de unde :

$$r_1 : r_2 : r_3 : \dots : r_n = 1^2 : 2^2 : 3^2 : \dots : n^2.$$

Cu cât razele orbitelor staționare descrise de electron în jurul nucleului sînt mai mari, cu atît vitezele electronului de-a lungul lor sînt mai mici, astfel încît se poate scrie :

$$v_1 : v_2 : v_3 : \dots : v_n = 1 : \frac{1}{2} : \frac{1}{3} : \dots : \frac{1}{n}.$$

Energia cinetică, E_c , a electronului, fiind :

$$E_c = \frac{mv^2}{2}, \quad (67)$$

se scoate valoarea produsului mv^2 din relația (63) și se împarte la 2 :

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{e^2}{2r}. \quad (68)$$

Energia potențială, E_p , a electronului, este $-\frac{e^2}{r}$. Această energie este precedată de semnul minus, deoarece atomul respectiv are energia maximă cînd este în stare ionizată, electronul său fiind la infinit ($r \rightarrow \infty$). De aceea toate celelalte valori mai mici ale energiei potențiale, corespunzătoare diferitelor orbite staționare, sînt negative.

Energia totală, E_t , a electronului, fiind egală cu suma celor două energii, cinetică și potențială, se poate scrie :

$$E_t = \frac{e^2}{2r} - \frac{e^2}{r} = -\frac{e^2}{2r}. \quad (69)$$

Înlocuindu-se valoarea razei, relația precedentă devine :

$$E_t = -\frac{e^2}{2 \frac{n^2 h^3}{4\pi^2 m e^3}} = -\frac{2\pi^2 m e^4}{n^2 h^3}. \quad (70)$$

Înlocuindu-se în relația (61) E_2 și E_1 prin valoarea energiei totale, se obține :

$$\nu' = \frac{\left(-\frac{2\pi^2 m e^4}{n_2^2 h^3}\right) - \left(-\frac{2\pi^2 m e^4}{n_1^2 h^3}\right)}{ch} = \frac{\frac{2\pi^2 m e^4}{n_1^2 h^3} - \frac{2\pi^2 m e^4}{n_2^2 h^3}}{ch} = \frac{2\pi m e^4}{ch^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right), \quad (71)$$

în care $\frac{2\pi^2 m e^4}{ch^3}$ este constanta R sau constanta Rydberg.

Spectrele ionilor hidrogenoizi (cu un singur electron) sînt date de relația :

$$\nu' = \frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{ch^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) = RZ^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right). \quad (72)$$

Această relație a fost verificată în cazul ionilor: He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} , B^{4+} , C^{5+} , N^{6+} , O^{7+} , F^{8+} . Sarcina nucleară a acestor ioni este Ze^+ (în care $Z = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$ și respectiv 9). De aceea în expresia constantei $Rydberg$ în loc de $e^4 = e^2 \cdot e^2$ se scrie $e^2 Z^2 e^2 = Z^2 e^4$.

Datorită modelului atomic al lui N. Bohr, cercetările privind structura atomilor au luat un nou avânt, însă din păcate, acest model poate fi aplicat numai atomului de hidrogen, ionilor hidrogenoizi și, cu anumite dificultăți de calcule, atomilor metalelor alcaline.

Trebuie remarcat faptul că, în cazul acestui model, cuantificarea orbitelor staționare și lipsa de radiație a electronului care gravitează în jurul nucleului de-a lungul aceleiași orbite staționare, au fost introduse de N. Bohr în mod cu totul arbitrar. De aceea, cu privire la aspectele contradictorii ale acestui model atomic, fizicianul englez William H. Bragg spunea cu mult umor: „ar trebui ca luni, miercuri și vineri să se folosească legile fizicii clasice, iar marți, joi și sâmbătă legile fizicii cuantice”.

3.3. MODELUL ATOMIC BOHR-SOMMERFELD

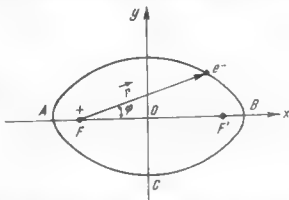
Fizicianul german Arnold Sommerfeld, pentru a explica structura fină a liniilor din seriile spectrale ale hidrogenului, a dezvoltat în 1915 modelul atomic al lui N. Bohr, susținând că orbitele staționare, descrise de electron în jurul nucleului atomic, sînt nu numai circulare, ci și eliptice, analoge celor descrise de planete în jurul Soarelui.

În modelul atomic Bohr-Sommerfeld unei orbite staționare circulare cu numărul cuantic principal n îi corespund $(n-1)$ orbite staționare eliptice.

Pe o orbită staționară circulară, descrisă de electron în jurul nucleului care este situat în centrul cercului, variază numai poziția electronului,

Fig. 19. Mișcarea electronului pe o orbită eliptică:

OA sau a — semiaxa mare; OB sau b — semiaxa mică; $c = \sqrt{a^2 - b^2}$ — distanța focar-centrul elipsei; $e = \frac{c}{a}$ — excentricitatea elipsei; A — afeliu; B — periheliu.



în timp ce pe o orbită eliptică, descrisă de electron în jurul nucleului aflat într-unul dintre cele două focare, variază atât poziția electronului, exprimată prin coordonata unghiulară φ cât și distanța electron-nucleu, egală cu raza vectoare (fig. 19).

Pentru caracterizarea mișcării electronului A. Sommerfeld a utilizat numerele cuantice: *principal*, n , *secundar* (azimutal sau orbital), l , *de spin*, s , și *magnetic*, m .

Numărul cuantic principal, n , utilizat în modelul atomic al lui N. Bohr, pentru indicarea orbitelor electronice, este folosit și în modelul Bohr-Sommerfeld, în care indică semi-axa mare a orbitei eliptice, având valori pozitive, întregi și mici: 1, 2, 3, ... și reprezintă straturile (păturile) electronice K, L, M, \dots

Numărul cuantic secundar, $l = n - 1$, care are valorile: 0, 1, 2, 3, ... $n - 1$, indică semi-axa mică a orbitei eliptice și reprezintă atât momentul unghiular al electronului pe orbită cit și *substraturile* (subdiviziunile straturilor electronice).

Numerele cuantice secundare $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ substraturile și electronii respectivi se notează cu literele: s, p, d, f, \dots (inițialele cuvintelor englezești: *sharp, ascuțit, principal, diffuse și fundamental*).

Fizicienii olandezi S. Goudsmit și G. E. Uhlenbeck au susținut în 1925 că electronul, pe lângă mișcarea de revoluție în jurul nucleului, execută și o mișcare de rotație în jurul axei sale care a fost numită *mișcare de spin* (engl. *to spin*, a roti, a răsuci).

Proiecția momentului de spin avind numai două valori: $\frac{1}{2} \cdot \frac{h}{2\pi}$ și $-\frac{1}{2} \cdot \frac{h}{2\pi}$, mișcarea de spin are loc numai în două sensuri. De aceea, prin număr cuantic de spin se înțelege valoarea $s = \pm \frac{1}{2}$, după cum electronul se rotește în jurul axei sale într-un sens sau în sens opus. Numărul cuantic de spin se mai numește *spin electronic*.

Orice electron se comportă ca un magnet elementar care se caracterizează printr-un *moment magnetic de spin* și printr-un *moment magnetic orbital*. Primul moment magnetic se datorește numărului cuantic de spin și ultimul numărului cuantic secundar.

Unitatea pentru măsurarea momentului magnetic al electronului se numește *magneton* al lui N. Bohr și se reprezintă prin μ_0 sau μ_B :

$$\mu_0 = \frac{eh}{4\pi mc}, \quad (73)$$

în care e este sarcina electronului, egală cu $1,601 \cdot 10^{-19}$ coulombi = $1,601 \cdot 10^{-19}$ coulombi. $3 \cdot 10^9$ franklini = $4,803 \cdot 10^{-19}$ franklini; m — masa de repaus a electronului, egală cu $\frac{0,0005486 \text{ g}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 9,108 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ iar c — viteza luminii în vid ($2,99776 \cdot 10^{10} \text{ cm.s}^{-1}$).

Dacă în relația anterioară se înlocuiește raportul $h/2\pi$ cu \hbar se obține:

$$\mu_0 = \frac{ch}{2\pi mc}, \quad (74)$$

în care făcându-se înlocuirile necesare, rezultă:

$$\mu_0 = 9,273 \cdot 10^{-21} \text{ erg. gauss}^{-1} = 9,273 \cdot 10^{-21} \text{ erg. oersted}^{-1}.$$

Această relație a fost calculată de fizicianul român Ștefan Procopiu în 1912, înainte de a se fi elaborat modelul atomic al lui N. Bohr. Deși Șt. Procopiu a calculat pentru prima oară valoarea magnetonului, alți cercetători care au calculat aceeași valoare după elaborarea modelului atomic al lui N. Bohr, au dat magnetonului numele fizicianului danez. Pentru recunoașterea priorității fizicianului român s-a propus denumirea de *magneton Procopiu-Bohr*.

În afară de acest magneton mai există *magnetonul nuclear al protonului*, numit și *magneton al protonului*, μ_n , precum și *magnetonul Weiss*, μ_w .

Prin *magneton nuclear al protonului* sau *magneton al protonului* se înțelege momentul magnetic al protonului, egal cu a 1837-a parte din valoarea *magnetonului Procopiu-Bohr*:

$$\mu_n = \frac{\mu_0}{1837} = \frac{9,273 \cdot 10^{-21}}{1837} \text{ erg. oersted}^{-1} = 5,05 \cdot 10^{-24} \text{ erg. oersted}^{-1}. \quad (75)$$

Prin *magneton Weiss* se înțelege momentul magnetic al unui atom-gram sau al unui mol de substanță:

$$\mu_w = \mu_0 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ atom-gram}^{-1} = \mu_0 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 5582 \text{ erg. oersted}^{-1}. \quad (76)$$

Spectrele optice ale atomilor sînt determinate în mod satisfăcător de cele trei numere cuantice, amintite anterior, numai cu condiția ca asupra atomilor să nu se exercite acțiunea vreunui cîmp magnetic sau electric. Cînd însă asupra atomilor acționează un cîmp magnetic sau electric, liniile spectrale ale atomilor sînt scindate.

Scindarea liniilor spectrale sub acțiunea unui cîmp magnetic se numește *efect Zeeman*, după numele fizicianului olandez Pieter Zeeman, care a obținut-o pentru prima oară, în 1896, iar scindarea liniilor spectrale sub acțiunea unui cîmp electric se numește *efect Stark*, după numele fizicianului german J. Stark, care a efectuat-o pentru prima dată în 1913.

Ținîndu-se seama de aceste efecte s-a tras concluzia că, pentru cunoașterea tuturor nivelelor de energie din atomi ar trebui să mai existe un număr cuantic.

Atomii cu un singur electron se orientează într-un cîmp magnetic astfel încît proiecția momentului unghiular al orbitei electronice pe liniile de forță ale unui cîmp magnetic:

$$\vec{p}_l = l \frac{h}{2\pi}, \quad (77)$$

este un multiplu întreg de $\frac{h}{2\pi}$:

$$\vec{p}_l \cos \alpha = m \frac{h}{2\pi}, \quad (78)$$

în care α este unghiul pe care cîmpul magnetic îl face cu vectorul l , iar factorul de proporționalitate m este *numărul cuantic magnetic*. Acesta indică poziția orbitei electronice într-un cîmp magnetic și are atît valori negative cit și valori pozitive, cuprinse între $-l$ și l :

$$-l, \dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots, l$$

În figura 20 sînt reprezentate valorile numărului cuantic magnetic, cînd numărul cuantic secundar (azimutal), l , este egal cu 3.

În modelul atomic Bohr-Sommerfeld viteza electronului variază. Astfel, pe prima orbită care este circulară, viteza este maximă și constantă, raportul v/c fiind $0,73 \cdot 10^{-2}$ (fig. 21).

Pe celelalte orbite care sînt eliptice, viteza electronului este maximă la periheliu (B, B', \dots) și minimă la afeliu (A, A', \dots). Datorită acestei

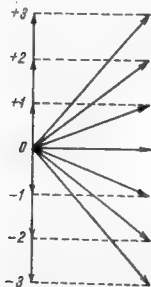


Fig. 20. Valorile numărului cuantic magnetic pentru numărul cuantic azimutal $l = 3$.

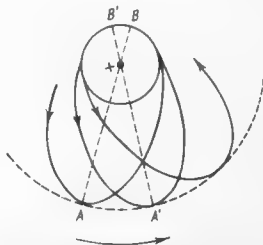


Fig. 21. Precesia periheliului (rozeta lui Sommerfeld).

variații masa electronului variază și ea, iar axa mare a elipsei se deplasează în sensul săgeții de la A spre A' . Altfel spus se produce o *precesie* a periheliului care, la rîndul ei, face ca orbita electronului să nu fie eliptică, ci să aibă forma unei rozete, cunoscută sub numele de *rozeta* Sommerfeld.

Modelul atomic Bohr-Sommerfeld, deși mai perfecționat decît modelul atomic al lui N. Bohr, se aplică numai în cazul atomului de hidrogen și al ionilor hidrogenoizi.

Electronii cu același număr cuantic principal n alcătuiesc laolaltă un strat electronic (pătură electronică). De exemplu, electronii cu numărul cuantic principal $n = 1$ formează stratul electronic K ; electronii cu numărul cuantic principal $n = 2$ alcătuiesc stratul electronic L ș.a.m.d.

Straturile electronice sînt reprezentate prin aceleași majuscule K, L, M, \dots ca și seriile spectrului de raze X, numărul straturilor electronice din fiecare atom în parte fiind egal cu cel al perioadei din sistemul periodic, căreia elementul respectiv îi aparține. De exemplu, atomii de H și He avînd cîte un singur strat electronic (stratul K), ambele elemente sînt incluse în perioada 1; atomii de $Li-Ne$ au două straturi electronice (K și L) și, de aceea, elementele respective fac parte din perioada 2; atomii de $K-Ar$ avînd trei straturi electronice (K, L și M), elementele respective aparțin perioadei 3 ș.a.m.d.

Fiecare strat electronic este format din n substraturi. De exemplu, stratul electronic K cu numărul cuantic principal $n = 1$ are un singur substrat (substratul s); stratul electronic L cu numărul cuantic principal $n = 2$ are două substraturi (s și p), stratul electronic M cu numărul cuantic principal $n = 3$ are trei substraturi (s , p și d); stratul electronic N cu numărul cuantic $n = 4$ are patru substraturi (s , p , d și f).

Numărul maxim de electroni dintr-un substrat electronic este egal cu $2(2l + 1)$ în care l este numărul cuantic secundar (azimutal), cuprins între zero și $n - 1$. De exemplu, în substraturile notate cu $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ numărul maxim de electroni este egal cu 2, 6, 10, 14, ...

Numărul maxim de electroni dintr-un strat electronic este dat de regula lui Stoner:

$$2 \sum_{l=0}^{l=n-1} (2l + 1) = 2n^2. \quad (79)$$

De exemplu, numărul maxim de electroni din straturile electronice K , L , M , N , O , P , Q este egal cu 2, 8, 18, 32, 50, 72 și respectiv 98. Dintre aceste straturi sînt ocupate complet cu electroni numai straturile K , L , M și N , iar straturile O , P și Q sînt ocupate numai în parte.

Dacă numărul electronilor dintr-un atom este cunoscut, se poate calcula numărul straturilor și al orbitelor. În acest scop trebuie avut în vedere *principiul de excluziune*, descoperit de fizicianul american, de origine elvețiană, Wolfgang Pauli, în 1925: *în orice atom doi electroni se deosebesc între ei cel puțin printr-unul din cele patru numere cantice*. De exemplu, în stratul K coexistă cel mult 2 electroni cu același număr cuantic principal $n = 1$, cu același număr cuantic secundar $l = 0$ și cu același număr cuantic magnetic $m = 0$, dar se deosebesc între ei prin numărul cuantic de spin $s = \pm 1/2$, avînd spin electronic opus ($\uparrow \downarrow$).

În tabela 6 sînt cuprinse datele cu privire la straturile electronice K , L , M și N .

Tabela 6

Date referitoare la straturile electronice K , L , M și N

Strat	Nr. cuantic principal n	Nr. cuantic secundar l	Substrat	Nr. cuantic magnetic m	Nr. orbitelor posibile	Nr. electronilor în substrat $2(2l + 1)$	Nr. electronilor în strat $2n^2$
K	1	0	s	0	1	2	2
L	2	0 1	s p	0 -1; 0; +1	1 3	2 6	8
M	3	0 1 2	s p d	0 -1; 0; +1 -2; -1; 0; +1; +2	1 3 5	2 6 10	18
N	4	0 1 2 3	s p d f	0 -1; 0; +1 -2; -1; 0; +1; +2 -3; -2; -1; 0; +1; +2; +3	1 3 5 7	2 6 10 14	32

3.4. NOȚIUNI SUMARE DESPRE MECANICA ONDULATORIE

Difracția și polarizarea luminii erau explicate cu ajutorul teoriei ondulatorii a lui Christian Huyghens, în timp ce alte fenomene optice ca efectul fotoelectric, de exemplu, puteau fi explicate numai prin intermediul teoriei corpusculare a lui Isaac Newton.

Pe baza unor cercetări experimentale s-a dedus că undele luminoase au un caracter dualist, ondulator-corpuscular, manifestându-se în același timp atât sub formă de unde cit și sub formă de particule. Aceeași comportare contradictorie, ondulator-corpusculară, manifestă și celelalte unde electromagnetice, precum și toate particulele așa-zise *elementare* (electroni, protoni, mezon, hiperoni etc.). Referindu-ne la acest caracter dualist, poate fi exemplificată comportarea ondulatorie a electronilor în *difracția electronică*, descoperită de fizicienii C. Davisson și L. H. Germer în 1927, și comportarea lor corpusculară în cursul descărcărilor electrice în tuburi cu gaze la presiune redusă.

Fizicianul francez Louis de Broglie, bazându-se pe teoria cuantelor, a creat în 1924 mecanica ondulatorie (cuantică). Această mecanică nouă a fost dezvoltată în anii 1924–1927 de Werner Heisenberg, Erwin Schrödinger, Paul Adrien Maurice Dirac, Max Born și Niels Bohr. Mecanica ondulatorie stă la baza chimiei cuantice.

Datorită mecanicii ondulatorii au fost reconsiderate unele noțiuni din fizica *subatomică*. Astfel, în timp ce în cazul modelului atomic al lui N. Bohr, cuantificarea orbitelor electronice staționare și lipsa emisiei de energie radiantă a electronului care descrie în jurul nucleului aceeași orbită sînt admise în mod arbitrar, în interpretarea mecanicii ondulatorii, aceste aspecte se datoresc exclusiv comportării ondulatorii a electronului.

Electronul, de exemplu, se deplasează în jurul nucleului atomic, comportîndu-se atât ca particulă cit și ca undă, lungimea sa de undă fiind dată de relația lui Louis de Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{mv}, \quad (80)$$

în care h este cuanta de acțiune, iar m și v masa și respectiv viteza electronului. Pe de altă parte lungimea orbitei electronice circulare, $2\pi r$, este direct proporțională cu lungimea de undă λ a electronului. Altfel spus lungimea orbitei electronice este un multiplu al lungimii de undă a electronului:

$$2\pi r = n\lambda, \quad (81)$$

în care n este un număr întreg și mic. În figura 22 este reprezentată una dintre undele electronului de-a lungul orbitei electronice.

Dacă în relația (81) lungimea de undă λ este înlocuită cu valoarea ei din relația (80), se poate scrie:

$$2\pi r = n \frac{h}{mv}, \quad (82)$$



Fig. 22. Reprezentarea grafică a uneia dintre undele electronului de-a lungul unei orbite electronice.

sau

$$2\pi rmv = nh, \quad (83)$$

adică relația care se referă la faptul că momentul cantității de mișcare a electronului în raport cu orbita pe care o descrie în jurul nucleului, $2\pi rmv$, este un multiplu al cuantei de acțiune.

Se mai poate spune că în cazul cînd un atom de hidrogen se află în stare staționară, electronul său se comportă atît ca particulă cît și ca undă, descriind numai acele orbite de-a lungul cărora momentul cantității sale de mișcare este un multiplu de $h/2\pi$:

$$rmv = n \frac{h}{2\pi}. \quad (84)$$

3.4.1. ECUAȚIA DE UNDĂ A LUI E. SCHRÖDINGER

Ecuția de bază a mecanicii ondulatorii este ecuația de undă a lui E. Schrödinger.

Funcția de undă ψ reprezintă *amplitudinea* unei electronului în orice punct al regiunii din jurul nucleului, iar suma derivatelor parțiale de ordinul 2 ale acestei funcții se numește *operator* L a p l a c e sau *laplacean* și este reprezentat în coordonate reactangulare x, y, z , prin expresia:

$$\Delta\psi = \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}. \quad (85)$$

Unda pe care electronul o descrie de-a lungul orbitei electronice în jurul nucleului se reprezintă prin relația:

$$\Delta\psi + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi = 0, \quad (86)$$

în care λ este lungimea de undă a electronului. Dacă în această relație lungimea de undă este înlocuită cu valoarea ei din relația (80), se obține:

$$\Delta\psi + \frac{4\pi^2 m^2 v^2}{h^2} \psi = 0. \quad (87)$$

Energia cinetică, E_c , a electronului, fiind $mv^2/2$, este egală cu diferența dintre energia totală E_t și energia potențială E_p :

$$\frac{mv^2}{2} = E_t - E_p. \quad (88)$$

Înlocuindu-se în relația (87) produsul mv^2 cu $2(E_t - E_p)$, așa cum rezultă din relația (88), se obține ecuația de undă a lui E. Schrödinger:

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E_t - E_p) \psi = 0. \quad (89)$$

Produsul $\psi^2 dV$, dintre pătratul amplitudinii ψ^2 și elementul de volum dV reprezintă probabilitatea ca electronul să existe în elementul de volum considerat. În acest produs ψ^2 reprezintă, de fapt, *densitatea de*

probabilitate, adică probabilitatea ca electronul să existe în unitatea de volum ($dV = 1$).

Înlocuindu-se în relația (89) energia potențială, E_p , a electronului :

$$E_p = -\frac{e^2}{r}; \quad (90)$$

ecuația de undă a lui E. S c h r ö d i n g e r poate fi scrisă și sub forma :

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2m}{h^2} \left(E_t + \frac{e^2}{r} \right) = 0. \quad (91)$$

Trebuie subliniat faptul că imaginea atomului în lumina ecuației de undă a lui E. S c h r ö d i n g e r este mai apropiată de realitate decît cea oferită de modelul atomic B o h r-S o m m e r f e l d. Într-adevăr deplasarea electronului are loc nu numai de-a lungul orbitelor perinise sau staționare, ca în modelul atomic amintit, ci electronul se deplasează în toată regiunea *perinucleară*. Numărul cuantic principal determină numărul total de *suprafețe nodale*, dintre care $(n-1)$ sînt sferice și l nesferice. Dintre acestea din urmă $(l-m)$ reprezintă numărul *conicelor nodale* și m numărul suprafețelor plane.

Ținîndu-se seama de valorile energiei totale E_t , determinate de cele ale numărului cuantic principal $n = 1, 2, 3, \dots$, prin integrarea ecuației de undă a lui E. S c h r ö d i n g e r rezultă : $1, 2^2, 3^2, \dots, n^2$ soluții numite *orbitale* (orbitali).

Orbitalul, pe lingă această semnificație matematică are și o semnificație fizică, reprezentînd „norul electronic“, în care se deplasează electronul cu o viteză medie.

În starea în care $n = 1$, atomul de hidrogen se află în starea fundamentală, în care este neexcitat, avînd un singur orbital sferic $1s$ cu raza de $0,053 \text{ nm}$ (fig. 23).

În starea în care $n = 2$, atomul de hidrogen are 4 orbitali cu aceeași energie dar cu forme geometrice diferite (fig. 24) : un orbital sferic $2s$ cu raza de $0,212 \text{ nm}$ și 3 orbitali $2p$ bilobați ($2p_x, 2p_y$ și $2p_z$). Lobii fiecărui orbital $2p$ sînt situați de o parte și de alta a nucleului atomic și separați unul de altul printr-un plan nodal, care trece prin centrul nucleului. Electronul se deplasează în fiecare orbital $2p$ cu o frecvență egală, iar în planul nodal densitatea electronului este nulă. Orbitalii $2p$ sînt orientați de-a lungul celor trei axe de coordonate dreptunghiulare, în lobii respectivi semnele funcției ψ fiind indicate prin plus sau minus.

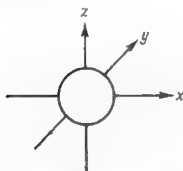


Fig. 23. Orbital $1s$.

În starea în care $n = 3$, atomul de hidrogen are 9 orbitali cu aceeași energie dar cu forme geometrice diferite (fig. 25) : un orbital sferic $3s$ cu raza de $0,477 \text{ nm}$, 3 orbitali $3p$ bilobați ($3p_x, 3p_y$ și $3p_z$) și 5 orbitali $3d$ tetralobați ($3d_{xy}, 3d_{xz}, 3d_{yz}, 3d_{x^2-y^2}$ și $3d_{z^2}$). În figura 25 sînt reprezentați numai cei cinci orbitali $3d$ tetralobați. Cei patru lobi ai fiecărui orbital $3d$ sînt separați între ei prin cite două plane nodale care se întretaie în

nucleul atomic, iar semnele funcției ψ în lobi respectivi sînt indicate prin plus sau minus. Deși orbitalii $3d$ coexistă în același sistem de axe de coordonate, pentru claritatea figurii precedente, fiecărui orbital $3d$ în parte i s-a rezervat un sistem de axe de coordonate dreptunghiulare.



Orbital $2s$

Fig. 24. Orbitalul $2s$ și 3 orbitali $2p$ bilobați ai atomului de H cînd $n = 2$.

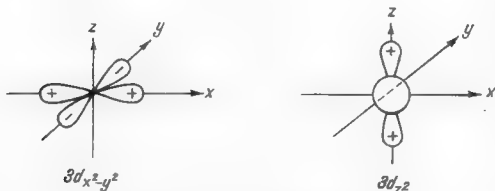
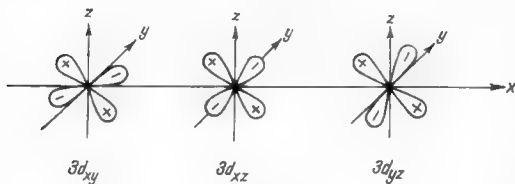
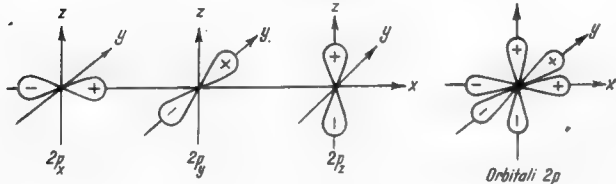


Fig. 25. Orbitali $3d$ ai atomului de H cînd $n = 3$.

În tabela 7 sînt menționate simbolurile orbitalilor din straturile K , L și N . În starea în care $n = 4$ atomul de hidrogen are 16 orbitali cu aceeași energie dar cu forme geometrice diferite, dintre care un orbital sferic $4s$

cu raza de 0,848 nm, 3 orbitali $4p$ bilobați ($4p_x$, $4p_y$ și $4p_z$), 5 orbitali $4d$ tetralobați ($4d_{xy}$, $4d_{xz}$, $4d_{yz}$, $4d_{x^2-y^2}$ și $4d_{z^2}$) și 7 orbitali $4f$ cu o formă geometrică mai complicată decât a orbitalilor precedenți.

Tabela 7

Orbitalii straturilor K, L, M

n	1	2				3								
l	0	0	1		0	1	2							
m	0	0	-1	0	1	0	1	0	1	-2	-1	0	1	2
Simbol	1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z	3s	3p _x	3p _y	3p _z	Orbitali 3d				

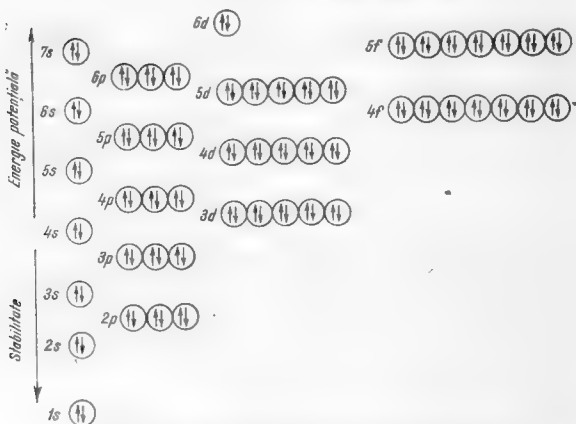


Fig. 26. Succesiunea straturilor cu substraturile și orbitalii lor atomici.

În figura 26 este reprezentată succesiunea celor 52 orbitali completați cu electroni care reprezintă atomii elementelor cu $Z = 1 - 104$.

3.5. PRINCIPIUL NEDETERMINĂRII AL LUI W. HEISENBERG

Electronii se comportă ca *particule* în tuburile catodice pentru descărcări electrice în gaze rarefiate și ca *unde* cînd se difractă la trecerea lor prin foițe metalice subțiri. În funcție de dualitatea corpuscular-ondu-latorie a electronilor, Werner Heisenberg a enunțat în 1927 principiul care-i poartă numele: *poziția și energia unei particule elemen-tare nu pot fi determinate simultan cu orice precizie*. De exemplu, dacă se

notează imprecizia determinării poziției x a unei particule elementare cu Δx și imprecizia determinării impulsului $p (=mv)$ al aceleiași particule cu Δp , se poate scrie relația :

$$\Delta x \Delta p \geq h, \quad (92)$$

în care h este cuanta de acțiune. Înlocuindu-se p prin mv relația de mai sus devine :

$$\Delta x \Delta mv \geq h, \quad (93)$$

sau

$$\Delta x \Delta v \geq \frac{h}{m}. \quad (94)$$

Altfel spus produsul dintre imprecizia determinării poziției și imprecizia determinării vitezei unei particule elementare este mai mare sau cel puțin egal cu raportul h/m . Din relația de nedeterminare a lui W. Heisenberg rezultă următoarea concluzie : *când imprecizia determinării poziției este foarte mică, tinzând către zero ($\Delta x \rightarrow 0$), imprecizia determinării vitezei deci și a energiei este foarte mare ; când imprecizia determinării vitezei deci și a energiei este foarte mică, tinzând către zero ($\Delta v \rightarrow 0$), imprecizia determinării poziției este foarte mare.* Existența acestui principiu se datorește dualității corpuscular-ondulatorii a electronului și nu imperfecțiunii mijloacelor de măsurare. Acest principiu oglindește concepția mecanicistă, după care particulele elementare ar fi doar copiiile reduse la scară ale macro-obiectelor din mediul înconjurător. Din păcate, alegerea numelui de principiu al nedeterminării n-a fost judicioasă, deoarece avînd un caracter *statistic*, acest principiu este în realitate o relație perfect determinată între *abaterile medii* ale cantităților x și v care sînt perfect determinate.

3.6. CONFIGURAȚIA ELECTRONICĂ A ATOMILOR

Configurația electronică a atomilor se reprezintă, indicîndu-se prin exponenți numărul electronilor din straturi, substraturi și orbitali. De exemplu, atomul de H se reprezintă prin $(1s^1)$, atomul de He prin $(1s^2)$, atomul de Li prin $(1s^2) (2s^1)$, atomul de Be prin $(1s^2) (2s^2)$, atomul de B prin $(1s^2)(2s^2)2p^1$ și, în sfîrșit, atomul de Ne prin $(1s^2)(2s^2)(2p^6)$. În tabela 8 este cuprinsă repartizarea celor zece electroni din straturile, substraturile și orbitalii atomului de Ne. Tabela 9 cuprinde configurațiile electronice ale atomilor tuturor elementelor din sistemul periodic.

Trebuie subliniat faptul că unii orbitali și unele substraturi se mențin ca atare în atomii elementelor pînă la sfîrșitul sistemului periodic. Astfel, orbitalul $1s$ există cu un singur electron ($1s^1$) în atomul de H, iar cu 2 electroni cuplați ($1s^2$) în ionul hidrură (H^-), în atomul de He și în atomii celorlalte elemente cu $Z > 2$.

Orbitalul $2s$ se află cu 1 electron ($2s^1$) în atomul de Li și cu 2 electroni cuplați ($2s^2$) în atomul de Be, precum și în atomii celorlalte elemente cu $Z > 4$.

Substratul $2p$ există cu 1 electron ($2p^1$) în atomul de B, cu 2 electroni cuplați ($2p^2$) în atomul divalent de C, cu 3 electroni ($2p^3$) în atomul

Repartizarea celor 10 electroni în atomul de neon

Strat	Numere cuantice				Notarea electronilor
	n	l	m	s	
K	1	0	0	$+\frac{1}{2}$	$1s^2$
	1	0	0	$-\frac{1}{2}$	
L	2	0	0	$+\frac{1}{2}$	$2s^2$
	2	0	0	$-\frac{1}{2}$	
	2	1	-1	$+\frac{1}{2}$	$2p_x^2$ Orbital I
	2	1	-1	$-\frac{1}{2}$	
	2	1	0	$+\frac{1}{2}$	$2p_y^2$ Orbital II
	2	1	0	$-\frac{1}{2}$	
	2	1	1	$+\frac{1}{2}$	$2p_z^2$ Orbital III
	2	1	1	$-\frac{1}{2}$	

de N, cu 4 electroni cuplați ($2p^4$) în atomul de O, cu 5 electroni ($2p^5$) în atomul de F și cu 6 electroni cuplați ($2p^6$) în atomul de Ne, precum și în atomii celorlalte elemente cu $Z > 10$. Cei șase electroni cuplați ai substratului $2p$ sunt repartizați în cei trei orbitali ai acestuia: 2 electroni în $2p_x$, 2 electroni în $2p_y$ și 2 electroni în $2p_z$.

Atomii elementelor Na—Ar din perioada 3 au în straturile K și L structura electronică a atomului de Ne și, de aceea, această perioadă se mai numește a neonului.

Orbitalul $3s$ există cu 1 electron ($3s^1$) în atomul de Na și cu 2 electroni cuplați ($3s^2$) în atomul de Mg, precum și în atomii celorlalte elemente cu $Z > 12$.

Substratul $3p$ se află cu 1 electron ($3p^1$) în atomul de Al, cu 2 electroni cuplați ($3p^2$) în atomul de Si, cu 3 electroni ($3p^3$) în atomul de P, cu 4 electroni cuplați ($3p^4$) în atomul de S, cu 5 electroni ($3p^5$) în atomul

de Cl și cu 6 electroni cuplați ($3p^6$) în atomul de Ar, precum și în atomii celorlalte elemente cu $Z > 18$. Cei șase electroni ai substratului $3p$ sint repartizați în cei trei orbitali ai acestuia : 2 electroni în $3p_x$, 2 electroni în $3p_y$ și 2 electroni în $3p_z$.

Orbitalul $4s$ există cu 1 electron ($4s^1$) în atomii de K, Cr și Cu și cu 2 electroni cuplați ($4s^2$) în atomii celorlalte elemente din perioadă, precum și în atomii celorlalte elemente cu $Z > 36$.

Substratul $3d$ există cu 1 electron ($3d^1$) în atomul de Sc, cu 2 electroni cuplați ($3d^2$) în atomul de Ti, cu 3 electroni ($3d^3$) în atomul de V, cu 5 electroni ($3d^5$) în atomii de Cr și Mn, cu 6 electroni cuplați ($3d^6$) în atomul de Fe, cu 7 electroni ($3d^7$) în atomul de Co, cu 8 electroni cuplați ($3d^8$) în atomul de Ni și cu 10 electroni cuplați ($3d^{10}$) în atomii de Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br și Kr, precum și în atomii elementelor cu $Z > 36$. Cei zece electroni cuplați din substratul $3d$ sint repartizați cîte doi în fiecare dintre cei cinci orbitali ai acestuia : 2 electroni în $3d_{xy}$, 2 electroni în $3d_{xz}$, 2 electroni în $3d_{yz}$, și 2 electroni în $3d_{x^2-y^2}$.

Substratul $4p$ se află cu 1 electron ($4p^1$) în atomul de Ga, cu 2 electroni cuplați ($4p^2$) în atomul de Ge, cu 3 electroni ($4p^3$) în atomul de As, cu 4 electroni cuplați ($4p^4$) în atomul de Se, cu 5 electroni ($4p^5$) în atomul de Br și cu 6 electroni cuplați ($4p^6$) în atomul de Kr, precum și în atomii celorlalte elemente cu $Z > 36$.

Deoarece atomii elementelor din perioada 4 a sistemului periodic (K—Kr) includ în straturile electronice K și L , precum și în orbitalul $3s$ și substratul $3p$ ale straturii electronice M configurația electronică a atomului de Ar, această perioadă se mai numește a argonului.

Substratul $4d$ există cu 1 electron ($4d^1$) în atomul de Y, cu 2 electroni cuplați ($4d^2$) în atomul de Zr, cu 4 electroni cuplați ($4d^4$) în atomul de Nb, cu 5 electroni ($4d^5$) în atomul de Mo, cu 6 electroni cuplați ($4d^6$) în atomul de Tc, cu 7 electroni ($4d^7$) în atomul de Ru, cu 8 electroni cuplați ($4d^8$) în atomul de Rh și cu 10 electroni cuplați ($4d^{10}$) în atomii celorlalte elemente ale perioadei, precum și în atomii celorlalte elemente cu $Z > 54$.

Orbitalul $5s$ al straturii O se află cu 1 electron ($5s^1$) în atomii de Rb, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh și Ag, cu 2 electroni cuplați ($5s^2$) în atomii de Sr, Y, Zr, Cd, In, Sn, Sb, Te, I și Xe, precum și în atomii celorlalte elemente cu $Z > 54$, exceptînd atomul de Pd care nu are nici un electron în acest orbital.

Substratul $5p$ al straturii O există cu 1 electron ($5p^1$) în atomul de In, cu 2 electroni cuplați ($5p^2$) în atomul de Sn, cu 3 electroni ($5p^3$) în atomul de Sb, cu 4 electroni cuplați ($5p^4$) în atomul de Te, cu 5 electroni ($5p^5$) în atomul de I și cu 6 electroni cuplați ($5p^6$) în atomul de Xe și în atomii celorlalte elemente cu $Z > 54$.

Deoarece atomii elementelor Rb—Xe din perioada 5 au în straturile electronice K , L , M , precum și în orbitalul $4s$ și în substratul $4p$ ale straturii electronice N configurația electronică a atomului de Kr, această perioadă se mai numește și a kriptonului.

Substratul $4f$ se află cu 2 electroni cuplați ($4f^2$) în atomul de Ce, cu 3 electroni ($4f^3$) în atomul de Pr, cu 4 electroni cuplați ($4f^4$) în atomul de Nd, cu 5 electroni ($4f^5$) în atomul de Pm, cu 6 electroni cuplați ($4f^6$) în atomul de Sm, cu 7 electroni ($4f^7$) în atomii de Eu și Gd, cu

9 electroni ($4f^9$) în atomul de Tb, cu 10 electroni cuplați ($4f^{10}$) în atomul de Dy, cu 11 electroni ($4f^{11}$) în atomul de Ho, cu 12 electroni cuplați ($4f^{12}$) în atomul de Er, cu 13 electroni ($4f^{13}$) în atomul de Tm și cu 14 electroni cuplați ($4f^{14}$) în atomii de Yb și Lu.

Substratul $5d$ există cu 1 electron ($5d^1$) în atomii de La, Gd și Lu, cu 2 electroni cuplați ($5d^2$) în atomul de Hf, cu 3 electroni ($5d^3$) în atomul de Ta, cu 4 electroni cuplați ($5d^4$) în atomul de W, cu 5 electroni ($5d^5$) în atomul de Re, cu 6 electroni cuplați ($5d^6$) în atomul de Os, cu 7 electroni ($5d^7$) în atomul de Ir, cu 9 electroni ($5d^9$) în atomul de Pt și cu 10 electroni cuplați ($5d^{10}$) în atomii celorlalte elemente din perioadă, precum și în atomii celorlalte elemente cu $Z > 86$.

Substratul $6p$ se află cu 1 electron ($6p^1$) în atomul de Tl, cu 2 electroni cuplați ($6p^2$) în atomul de Pb, cu 3 electroni ($6p^3$) în atomul de Bi, cu 4 electroni cuplați ($6p^4$) în atomul de Po, cu 5 electroni ($6p^5$) în atomul de At și cu 6 electroni cuplați ($6p^6$) în atomul de Rn, precum și în atomii celorlalte elemente cu $Z > 86$.

Atomii elementelor Cs—Rn din perioada 6 au în straturile electronice K , L , M și N , precum și orbitalul $5s$ și în substratul $5p$ ale straturilor electronice O structura electronică a atomului de Xe și, de aceea, această perioadă se mai numește a xenonului.

Substratul $5f$ există cu 2 electroni cuplați ($5f^2$) în atomul de Pa, cu 3 electroni ($5f^3$) în atomul de U, cu 4 electroni cuplați ($5f^4$) în atomul de Np, cu 6 electroni cuplați ($5f^6$) în atomul de Pu, cu 7 electroni ($5f^7$) în atomii de Am și Cm, cu 9 electroni ($5f^9$) în atomul de Bk, cu 10 electroni cuplați ($5f^{10}$) în atomul de Cf, cu 11 electroni ($5f^{11}$) în atomul de Es, cu 12 electroni cuplați ($5f^{12}$) în atomul de Fm, cu 13 electroni ($5f^{13}$) în atomul de Md și cu 14 electroni cuplați ($5f^{14}$) în atomii de No, Lr, Ku, Hn, precum și în atomul elementului cu $Z = 106$.

Substratul $6d$ se află cu 1 electron ($6d^1$) în atomii de La, Gd, Lu, Ac, Pa, U, Np, Cm și Lr, cu 2 electroni cuplați ($6d^2$) în atomii de Th și Ku, cu 3 electroni ($6d^3$) în atomul de Hn și cu 4 electroni cuplați ($6d^4$) în atomul elementului cu $Z = 106$.

Orbitalul $7s$ există cu 1 electron ($7s^1$) în atomul de Fr și cu 2 electroni cuplați ($7s^2$) în toți atomii elementelor de la Ra la elementul cu $Z = 106$.

Atomii elementelor Fr — transuraniul cu $Z = 106$ conțin în straturile electronice K , L , M , N și O , precum și în orbitalul $6s$ și substratul $6p$ ale straturilor electronice P structura electronică a atomului de Rn și, de aceea, această perioadă se mai numește a radonului.

Completarea orbitalilor cu electroni este *progresivă* și are loc în atomii cu mai mulți electroni, în primul rând în orbitalii cu energia cea mai mică.

Completarea orbitalilor cu electroni în atomii elementelor din perioadele mari se produce atât în straturile electronice exterioare cât și în cele interioare.

Completarea cu electroni a orbitalilor are loc conform principiului de exclusiune al lui W. Pauli și regulii lui F. Hund.

Deoarece funcția de undă ψ poate fi definită de valorile celor trei numere cuantice n , l și m , principiul de exclusiune se poate enunța și astfel: în orice orbital coexistă cel mult doi electroni de spin opus ($\uparrow\downarrow$).

Regula lui F. Hund se enunță astfel: *completarea orbitalilor cu electroni are loc astfel încât numărul electronilor necuplați să fie cât mai mare*. De exemplu, în atomul de azot, $(1s^2)(2s^2)(2p^3)$, dintre cei cinci electroni de valență ai săi doi sînt cuplați în orbitalul $2s$, iar trei sînt necuplați, fiind situați în cei trei orbitali ai substratului $2p$, adică în $2p_x$, $2p_y$ și $2p_z$.

Proprietățile chimice ale elementelor se datoresc electronilor de valență din atomii lor. De exemplu, atomul de K, a cărui configurație electronică este: $(1s^2)(2s^2)(2p^6)(3s^2)(3p^6)(4s^1)$ are 1 electron de valență în orbitalul $4s$ al stratului electronic N și, de aceea, este monovalent. Prin cedarea acestui electron atomul de K se transformă în ionul monovalent K^+ , a cărui configurație electronică este: $(1s^2)(2s^2)(2p^6)(3s^2)(3p^6)^+$ care, avînd în stratul M octetul atomului de Ar, este mai stabil decît atomul din care provine. Ca dovadă, în timp ce atomul de K descompune apa cu degajare de H:



ionul K^+ doar se hidratează în prezența apei: $K^+ \cdot 4 H_2O$.

Atomul de Mg, a cărui configurație electronică este: $(1s^2)(2s^2)(2p^6)(3s^2)$ are 2 electroni de valență în orbitalul $3s$ al stratului electronic M și, de aceea, este divalent. Cedînd electronii de valență, atomul de Mg se transformă în ionul divalent Mg^{2+} , a cărui configurație electronică este: $(1s^2)(2s^2)(2p^6)^{2+}$ care, avînd în stratul electronic L octetul atomului de Ne, este mai stabil decît atomul din care rezultă.

Atomul de Al, a cărui configurație electronică este: $(1s^2)(2s^2)(2p^6)(3s^2)(3p^1)$, are 3 electroni de valență în stratul exterior M , dintre care 2 sînt cuplați în orbitalul $3s$ și 1 electron necuplat într-unul dintre orbitalii substratului $3p$, din care cauză este trivalent. Prin cedarea electronilor de valență acest atom se transformă în ionul trivalent Al^{3+} , a cărui configurație electronică este: $(1s^2)(2s^2)(2p^6)^{3+}$ care, avînd în stratul L octetul atomului de Ne, este mai stabil decît atomul cu același nume.

Atomul de C, în stare fundamentală, are configurația electronică: $(1s^2)(2s^2)(2p^2)$. Dintre cei patru electroni de valență ai acestui atom 2 sînt cuplați în orbitalul $2s$, iar 2 sînt necuplați, fiind situați în doi dintre cei trei orbitali ai substratului $2p$, astfel încît acest atom este divalent. De exemplu, în CO atomul de carbon este divalent ca în starea sa fundamentală. Acest oxid se oxidează fie la dioxid CO_2 , fie la diclorură de carbonil $COCl_2$ (fosgen), fie la sulfură de carbonil COS . Reactivitatea chimică accentuată a oxidului de carbon se datorește faptului că în substratul $2p$ al atomului de C există un orbital necompletat.

În atomul de carbon în stare excitată un electron din orbitalul $2s$ trece într-un orbital $2p$, astfel încît în stratul electronic L există 4 electroni necuplați (fig. 27). În această stare atomul de C are în stratul L numai trei electroni situați în orbitalii $2p_x$, $2p_y$ și $2p_z$ ai substratului $2p$ care sînt echivalenți între ei și sînt orientați de-a lungul celor trei axe de coordonate dreptunghiulare, iar cel de-al patrulea electron de valență se află în orbitalul $2s$. Acest orbital se deosebește de orbitalii substratului $2p$ prin formă, orientare și energie. Datorită acestui fapt neechivalența

celor patru orbitali care participă la formarea celor patru valențe ale atomului de C era în contradicție cu echivalența acestor legături chimice.

Pentru lichidarea acestei contradicții chimistul american Linus Pauling a elaborat în 1931, în colaborare cu J. C. Slater, *teoria hibridizării*. Denumirea acestei teorii provine de la faptul că formarea legăturilor chimice se datorește orbitalilor *hibridizați* (micști) (*sp*, *sp²* etc.) și nu orbitalilor puri (*s*, *p*, *d* etc.). Legăturile chimice formate de

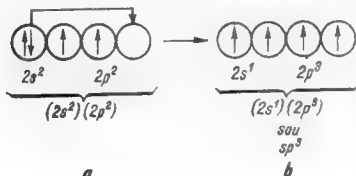


Fig. 27. Reprezentarea schematică a orbitalilor atomului de C:

a - atomul de C divalent; b - atomul de C tetravalent

orbitali atomici hibridizați sînt mai puternice decît cele rezultate din orbitali atomici puri, deoarece probabilitatea de repartizare a densității electronice între nucleele atomice legate prin orbitali atomici hibridizați este mult mai mare decît în cazul orbitalilor nehibridizați.

Trecerea unor electroni de valență dintr-un orbital într-altul, datorită interacțiunii atomilor sau a moleculelor cu diferiți reactanți, are loc nu numai în atomul de C, asupra căruia vom mai reveni, ci și în atomii altor elemente ca, de exemplu, în atomul de P trivalent, a cărui configurație electronică exterioară este: ($3s^2$)($3p^3$). Prin activizarea acestui atom unul dintre cei doi electroni cuplați din orbitalul $3s$ trece într-unul dintre orbitalii substratului $3d$ (fig. 28, a). Astfel, atomul de P trivalent trece într-un atom de P pentavalent (fig. 28, b) a cărui configurație electronică exterioară este: ($3s^1$)($3p^3$)($3d^1$). Această trecere are loc în cursul hibridizării de tipul sp^3d , iar cei cinci orbitali ocupați fiecare în parte de cîte un electron necuplat se numesc orbitali *hibridizați*. Atomul de P pentavalent se află în centrul unei *bipiramide trigonale*, cei cinci orbitali hibridizați fiind orientați spre vîrfurile acesteia (fig. 28, c).

Configurația electronică exterioară a atomului de S divalent (fig. 29, a) este: ($3s^2$)($3p^4$). Prin activizarea acestui atom unul dintre cei doi electroni cuplați ai unui orbital din substratul $3p$ este promovat într-un orbital al substratului $3d$, rezultînd atomul de sulf tetravalent (fig. 29, b), a cărui configurație electronică exterioară este: ($3s^2$)($3p^3$)($3d^1$), iar hibridizarea este s^2p^3d . Prin activizarea atomului de S tetravalent unul dintre cei doi electroni cuplați ai orbitalului $3s$ este promovat în alt orbital al substratului $3d$, formîndu-se atomul de sulf hexavalent (fig. 29, c), a cărui configurație electronică periferică este: ($3s^1$)($3p^3$)($3d^2$), iar hibridizarea este sp^3d^2 . Cei șase orbitali hibridizați se orientează spre vîrfurile unui octaedru (fig. 29, d).

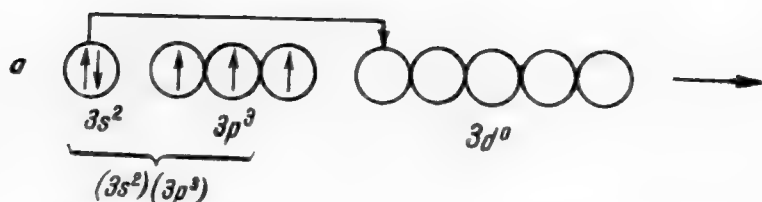


Fig. 28 Hibridizarea sp^3d la atomul de P pentavalent:

a - atomul de P trivalent; b - atomul de P pentavalent; c - orientarea celor cinci orbitali hibridizați ai atomului de P pentavalent, spre vîrfurile unei bipiramide trigonale (triunghiulare).

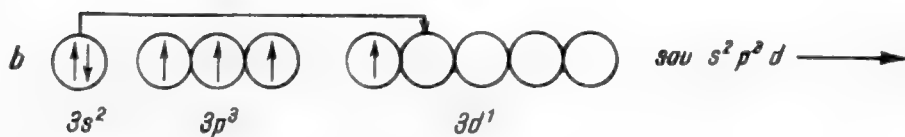


Fig. 29. Hibridizarea $s^2 p^2 d$ la atomul de S tetravalent și hibridizarea $sp^3 d^2$ la atomul de S hexavalent:

a - atomul de S divalent; b - atomul de S tetravalent; c - atomul de S hexavalent; d - orientarea celor șase orbitali hibridizați spre vîrfurile unui octaedru.

Configurația electronică exterioară a atomului de Cl monovalent (fig. 30, a) este: $(3s^2)(3p^5)$. Prin activizarea acestui atom unul dintre cei doi electroni cuplați ai penultimului orbital din substratul $3p$ este promovat într-un orbital al substratului $3d$, formîndu-se atomul de Cl trivalent (fig. 30, b), a cărui configurație electronică exterioară este: $(3s^2)(3p^4)$

($3d^1$), iar hibridizarea orbitalilor este s^2p^4d . Prin activizarea acestui atom unul dintre cei doi electroni cuplați ai ultimului orbital al substratului $3p$ este promovat într-un orbital al substratului $3d$, rezultând atomul de Cl pentavalent (fig. 30, c), a cărui configurație electronică exterioară este: ($3s^2$) ($3p^3$) ($3d^2$), iar hibridizarea orbitalilor este $s^2p^3d^2$. Prin activizarea acestui atom unul dintre cei doi electroni cuplați ai orbitalului $3s$

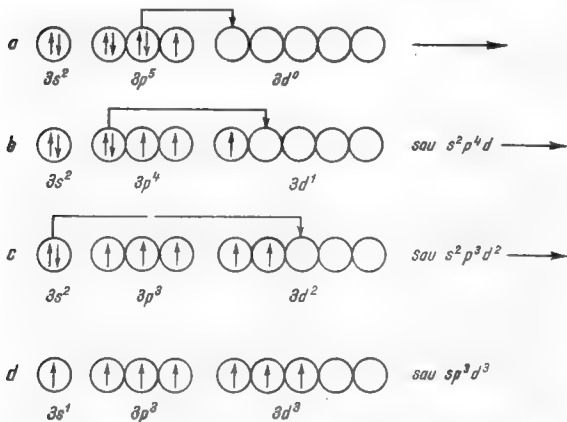


Fig. 30. Hibridizarea s^2p^4d la atomul de Cl trivalent, hibridizarea $s^2p^3d^2$ la atomul de Cl pentavalent și hibridizarea sp^3d^3 la atomul de Cl heptavalent:

a - atomul de Cl monovalent; b - atomul de Cl trivalent; c - atomul de Cl pentavalent; d - atomul de Cl heptavalent

este promovat în alt orbital al substratului $3d$, luînd naștere atomul de Cl heptavalent (fig. 30, d), cu configurația electronică exterioară ($3s^1$) ($3p^3$) ($3d^3$), hibridizarea orbitalilor fiind sp^3d^3 .

Prin urmare, se poate trage concluzia că trecerea unui atom într-o stare de valență superioară se datorește activizării atomului respectiv care produce hibridizarea orbitalilor săi. Cu cît activizarea este mai mare, cu atît numărul orbitalilor hibridizați este mai mare, deci și starea de valență mai ridicată.

Trebuie subliniat și faptul că în reactivitatea chimică a elementelor are implicații și caracterul lor electrochimic, adică electropozitivitatea și electronegativitatea.

3.7. STRUCTURA NUCLEULUI ATOMIC

Nucleele atomice sînt alcătuite din Z protoni și $A - Z$ neutroni, cu excepția nucleului atomic al protului care este însuși protonul.

Nucleele atomice ale izotopilor unui element oarecare au același număr de protoni, deosebindu-se între ei prin numărul neutronilor. Tabela 10 cuprinde unele date cu privire la structura nucleelor atomice ale celor trei izotopi ai hidrogenului.

Tabela 10

Izotopii hidrogenului

Denumirea izotopului	Simbolul izotopului	Denumirea nucleului	Componenta nucleului	Simbolul nucleului
Protlu	${}^1_1\text{H}$	Proton	p	p
Deuteriu	${}^2_1\text{H}$ sau ${}^2_1\text{D}$	Deuteron (deuton)	$p + n$	d
Tritiu	${}^3_1\text{H}$ sau ${}^3_1\text{T}$	Triton	$p + 2n$	t

Identificarea și separarea izotopilor au fost realizate cu ajutorul razelor canal. Pentru aceasta elementul în stare gazoasă al cărui izotopi dorim a-i identifica și separa, este introdus într-un tub catodic în stare de funcționalitate, în care iau naștere raze catodice, formate din electroni care sînt atrași de anod și raze canal, alcătuite din ionii pozitivi ai gazului care sînt atrași de catod.

Razele canal sînt deviate din direcția lor inițială de un cîmp electric și unul magnetic, perpendiculare între ele. Pe această cale J. J. Thomson a descoperit existența izotopului ${}^{22}_{10}\text{Ne}$ alături de izotopul ${}^{20}_{10}\text{Ne}$. De fapt prin această metodă se determină sarcina specifică, e/m , a ionului pozitiv și nicidecum masa acestuia. Masa ionului pozitiv este calculată, la rîndul ei, din sarcina sa specifică, determinată experimental. Ionii cu aceeași sarcină specifică, dar cu viteze diferite, se află pe arce de parabolă într-un cîmp magnetic, perpendicular pe unul electric. Prin inversarea sensului cîmpurilor rezultă arce de parabolă simetrice (fig. 31).

Izotopii unui element au aceeași sarcină electrică și mase atomice diferite, iar ionii pozitivi, proveniți din ei, sînt deviați mai mult sau mai puțin din drum, după cum masa acestora este mai mică sau mai mare.

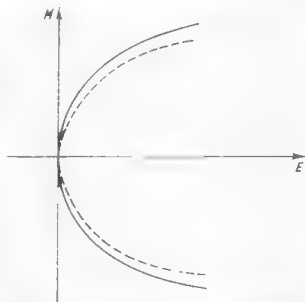


Fig. 31. Devierea razelor canal sub acțiunea unui cîmp magnetic M , perpendicular pe un cîmp electric E .

Fizicianul englez Francis William Aston a construit primul *spectrograf de masă* în 1919 și a descoperit 213 izotopi ai elementelor mixte stabile (Premiul Nobel, 1922). F. W. Aston a perfecționat procedeul lui J. J. Thomson, dirijind razele canal formate din ionii pozitivi ai gazului de analizat prin diafragmele D_1 și D_2 (fig. 32), sub forma unui fascicul de raze paralele într-un cîmp electric E . Aceste raze sînt deviate sub acțiunea cîmpului cu atît mai mult, cu cît masa ionilor pozitivi este mai mică. Asupra traiectoriilor acestor raze acționează apoi un cîmp magnetic (M), perpendicular pe cel electric (E). Și de data aceasta

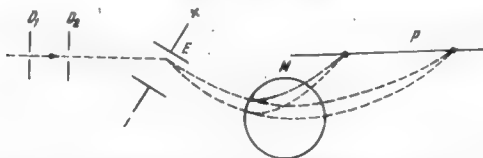


Fig. 32. Reprezentarea schematică a spectrografului de masă Aston.

ionii ușori sînt deviați din drum mai puternic decît ionii grei însă în sens opus față de prima deviere. Datorită acestui fapt ionii cu aceeași masă sînt concentrați în același punct al unei plăci fotografice (P) care a fost etalonată mai întîi cu ajutorul unui izotop a cărui masă este cunoscută.

Spectrul alcătuit din liniile unui element mixt se numește *spectru de masă*.

Cercetătorul A. J. Dempster a perfecționat procedeul lui F. W. Aston prin utilizarea unui cîmp electric avînd rol de lentilă și a unui cîmp magnetic omogen avînd rol de prismă. Datorită acestui fapt traiectoriile razelor canal sînt circulare și nu parabolice ca în spectrograful Aston. Este remarcabil faptul că în spectrograful Dempster ionii pozitivi iau naștere, fie volatilizîndu-se o sare a elementului de analizat, situată pe un filament în stare incandescentă, fie prin evaporarea anodului.

În funcție de intensitatea înnegririi diferitelor pete, formate pe placa fotografică prin impresiunea acestora, se deduce *abundența*, adică proporția izotopilor dintr-un element mixt.

În legătură cu această proporție se poate da exemplul clorului care, este, de fapt, un amestec, în care intră izotopul ^{35}Cl în proporție de 75 % și izotopul ^{37}Cl în proporție de 25 %. Prin urmare, *compoziția izotopică* a clorului este : ^{35}Cl (75 %) și ^{37}Cl (25 %). Altfel spus izotopii respectivi sînt în raportul aproximativ 3/1, procente izotopilor care intră în clor fiind reprezentate de cifrele din paranteze. Masa atomică a clorului este în acest caz :

$$A_{\text{Cl}} = \frac{35 \cdot \frac{75}{100} + 37 \cdot \frac{25}{100}}{\frac{75}{100} + \frac{25}{100}} \approx 35,50.$$

Deoarece elementele chimice sînt în marea lor majoritate amestecuri de izotopi, *prin masă atomică a unui element chimic se înțelege media ponderală a maselor atomice ale izotopilor componenți.*

Media ponderală a maselor atomice ale izotopilor unui element chimic mixt este :

$$M_{\text{pond}} = \frac{m_1 p_1 + m_2 p_2 + \dots + m_n p_n}{p_1 + p_2 + \dots + p_n} \quad (95)$$

în care la numărător se află suma produselor dintre masele atomice ($m_1, m_2, m_3, \dots, m_n$) și procente corespunzătoare ($p_1, p_2, p_3, \dots, p_n$), iar la numitor este suma procentelor.

Inversiunea în succesiunea unor elemente (A — K, Co — Ni, Te — I etc.) în cadrul sistemului periodic poate fi explicată cu ajutorul izotopilor. De exemplu, Ar cu masa atomică $A_{\text{Ar}} = 39,948$ trebuie situat, contrar legii periodicității, înaintea potasiului cu masa atomică $A_{\text{K}} = 39,102$, deoarece ambele elemente sînt mixte, avînd compoziția izotopică :

$$^{40}_{18}\text{Ar} (99,6\%); \quad ^{39}_{18}\text{Ar} (0,06\%); \quad ^{38}_{18}\text{Ar} (0,34\%)$$

$$^{39}_{19}\text{K} (99,26\%); \quad ^{40}_{19}\text{K} (0,01\%); \quad ^{41}_{19}\text{K} (6,73\%)$$

Trebuie subliniat faptul că, în exemplul dat, ne referim la legea periodicității în forma sa inițială, astfel cum a fost enunțată de D. I. Mendeleev.

3.7.1. RADIOACTIVITATE

Proprietatea unor săruri de uraniu de a emite spontan și continuu raze care trec prin hîrtie, foițe metalice etc. și impresionează o placă fotografică, situată în drumul lor, a fost descoperită de fizicianul francez Henry Becquerel în mod cu totul întîmplător, în cursul unor cercetări efectuate în 1896, acesta fiind convins că, prin intermediul fosforescenței unor săruri de uraniu, pot fi obținute razele X. Razele detectate de Becquerel, numite inițial raze *uranice* sau Becquerel, au fost denumite mai tîrziu *radioactive*, iar emisia lor spontană și continuă a fost numită *radioactivitate naturală*. Maria Curie care lucra la teza ei de doctorat sub conducerea lui Becquerel, a constatat că radioactivitatea este o proprietate generală a compuşilor uraniului.

Soții M. și P. Curie, măsurînd radioactivitatea *pehblendei* din localitatea Joachimov (Joachimstahl) din Boemia, au dedus că acest minereu foarte complex, numit și „rendez-vous al elementelor“, este mai radioactiv decît oxidul de uraniu în stare pură. Acest fapt i-a condus la ipoteza că pehblenda trebuie să conțină un element mai radioactiv decît uraniul însuși. Printr-o muncă îndîrjită care poate fi dată ca exemplu în activitatea științifică, soții Curie au izolat în 1898 din minereul amintit o fracțiune de Bi_2S_3 de aproape 400 ori mai radioactivă decît uraniul. Întrucît Bi_2S_3 pură era radioactivă, s-a tras concluzia că trisulfura de dibismut, izolată din pehblendă, conținea un element analog bismutului dar înzestrat cu proprietăți puternic radioactive. Acestui element M. Curie i-a dat numele de poloniu în onoarea patriei sale Polonia.

Tot în 1898 soții Curie au izolat din pehblendă o fracțiune radioactivă de BaCl_2 , în care exista un element mai radioactiv decât Po, căruia i-au dat numele de radiu (lat. *radius*, rază). Elementul Po face parte din grupa VIa a sistemului periodic, fiind omologul superior al telurului, iar elementul Ra se află în grupa IIa, fiind omologul superior al bariului. Po este de aproximativ o mie de ori mai radioactiv decât U, iar Ra este de aproape un milion de ori mai radioactiv.

A. Debierne a descoperit în 1899 în pehblendă existența elementului radioactiv actiniu (gr. *aktis*, *aktinos*, rază). Elementul Ac se află în grupa IIIB, fiind omologul superior al lantanului.

B. Boltwood a descoperit elementul radioactiv numit ioniu, $^{230}_{90}\text{Th}$, Otto Hahn a descoperit elementele radioactive mezotoriul I, $^{228}_{88}\text{Ra}$, mezotoriul II, $^{228}_{89}\text{Ac}$ și radiotoriul, $^{228}_{90}\text{Th}$, iar Otto Hahn și Lise Meitner au descoperit protactiniul, $^{231}_{91}\text{Pa}$.

Razele radioactive ionizează gazele și aerul și, de aceea, descarcă un electroscope, degajă energie calorică, trec prin corpuri opace pentru razele luminoase, atacă pielea, dând naștere unor boli de piele numite *dermite* care sînt greu vindecabile; razele radioactive au proprietăți bactericide și determină anumite reacții chimice (impresionarea plăcilor și filmelor fotografice, transformarea dioxidului în trioxid (ozon), mărirea reactivității chimice a dihidrogenului față de dielox etc.).

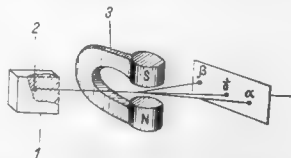
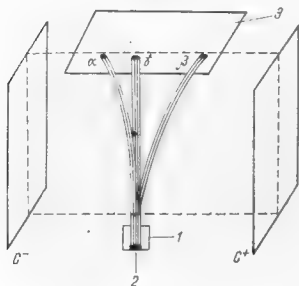


Fig. 34. Devierea razelor α și β într-un câmp magnetic:
1 - bloc de Pb cu fantă; 2 - RaCl_2 ; 3 - magnet;
4 - placă fotografică.

Fig. 33. Devierea razelor α și β într-un câmp electric:
1 - bloc de Pb cu fantă; 2 - RaCl_2 ; 3 - placă fotografică; C și C' - plăci ale condensatorului.

Razele radioactive sînt de trei feluri: α , β și γ . Razele α și β au fost relevate în 1899 de E. Rutherford și razele γ de P. Villard.

În figura 33 este reprezentată schematic devierea razelor α și β la trecerea razelor radioactive printre plăcile C^- și C^+ ale unui condensator electric, în timp ce razele γ nu sînt deviate. În figura 34 este reprezentată devierea razelor α și β la trecerea razelor radioactive printr-un câmp magnetic.

Particulele α sînt nuclee de He, avînd aceeași masă (4,0026) și două sarcini electrice pozitive ($2.4,8 \cdot 10^{-10}$ franklini). Razele α se deosebesc între ele de la un element radioactiv la altul prin viteza și deci prin energia

lor. Razele α au viteze cuprinse între 15 000 km/s și 20 000 km/s. Particulele α au un *parcurs*¹ mic (2,5—8,5 cm în aer și 0,1 mm în foițe de Al).

Dintre toate razele radioactive razele α au cea mai mare putere ionizantă. Săruri ca, de exemplu, sulfura de zinc, ZnS, sau tetracianoplatinatul de bariu, Ba [Pt (CN)₄]. 4 H₂O, prin iradiere cu raze α , devin luminescente.

Razele α au o energie ($9,5 \cdot 10^7$ kcal/mol), de aproape un milion de ori mai mare decât cea a reacțiilor chimice ($10-100$ kcal/mol).

E. Rutherford, iradiind în 1911 foițe de Au cu raze α , a relevat cu ajutorul unui ecran de ZnS existența nucleului atomic, elaborind cu acest prilej modelul planetar al atomului.

Razele β sînt formate, ca și razele catodice, din electroni în deplasare. Masa particulelor β este mult mai mică decât cea a particulelor α și au o viteză mult mai mare care ajunge pînă la 0,99 din viteza luminii în vid. În raport cu razele α , razele β sînt mai mult deviate de un cîmp electric sau de unul magnetic, dar au o putere ionizantă de aproape o sută de ori mai mică. Parcursul razelor β este de aproape 13 m în aer în condiții normale de presiune și temperatură.

Razele γ sînt vibrații electromagnetice, analoage razelor luminoase și razelor X dar cu lungimi de undă mult inferioare ($\lambda_\gamma = 10^{-8}-10^{-11}$ cm). Razele γ se propagă în linie dreaptă cu viteza luminii în vid și ionizează gazele prin care trec. În funcție de lungimea lor de undă razele γ sînt de două feluri: raze γ dure și raze γ moi. Primele, avînd lungimi de undă mai mici decât ultimele, au frecvențe mai mari deci și energii mai mari și de aceea sînt mai penetrante. Razele γ au un parcurs de aproape 115 m în aer în condiții normale de presiune și temperatură și de 20—30 cm în plăci de Pb.

Dezintegrarea radioactivă este o reacție monomoleculară de tipul $A \rightarrow B + C$. Prin *viteză a dezintegrării radioactive* se înțelege descreșterea, dn, a numărului n al atomilor radioactivi în momentul dt :

$$v = - \frac{dn}{dt} \quad (96)$$

Această viteză este negativă, deoarece odată cu creșterea timpului numărul n al atomilor radioactivi se micșorează din ce în ce mai mult.

Viteza dezintegrării radioactive este proporțională cu numărul n al atomilor radioactivi existenți într-o substanță oarecare în momentul respectiv:

$$- \frac{dn}{dt} = \lambda n, \quad (97)$$

în care λ este un factor de proporționalitate numit *constantă de dezintegrare*.

Separîndu-se variabilele în relația de mai sus se poate scrie:

$$- \frac{dn}{n} = \lambda dt, \quad (98)$$

¹ Parcursul este distanța maximă pînă la care o particulă ionizantă ca particula α , de exemplu, poate pătrunde prin aer în condiții normale de presiune și temperatură sau prin foițe de Al. Particulele α ciocnindu-se cu atomii întîlniți în drum, se transformă în atomi de He pe seama atomilor respectivi care se transformă la rîndul lor în ioni pozitivi:



integrându-se :

$$-\int \frac{dn}{n} = \lambda \int dt, \quad (99)$$

sau

$$\ln n = -\lambda t + C, \quad (100)$$

în care C este o constantă de integrare, a cărei valoare se află, înlocuindu-se în relația precedentă pe n cu n_0 și pe t cu zero :

$$C = \ln n_0. \quad (101)$$

Deci se poate scrie :

$$\ln n = -\lambda t + \ln n_0, \quad (102)$$

sau

$$\ln n - \ln n_0 = -\lambda t, \quad (103)$$

sau

$$\ln \frac{n}{n_0} = -\lambda t, \quad (104)$$

sau

$$n = n_0 e^{-\lambda t}, \quad (105)$$

în care n_0 și n reprezintă numărul atomilor radioactivi în momentul inițial ($t = 0$) și respectiv în momentul t . Această ecuație exponențială oglindește legea dezintegrării radioactive.

Ecuația respectivă este exponențială, deoarece dezintegrarea radioactivă are un caracter exponențial: *cînd timpul crește în progresie aritmetică, numărul atomilor radioactivi se micșorează în progresie geometrică. În același timp numărul atomilor dezintegrați pînă în momentul t crește tot după o lege exponențială :*

$$n_0 - n = n_0 - n_0 e^{-\lambda t} = n_0 (1 - e^{-\lambda t}). \quad (106)$$

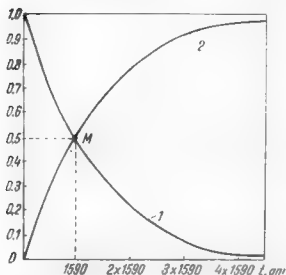


Fig. 35. Transformarea Ra în Rn.

În figura 35 este reprezentată transformarea atomilor de Ra în atomi de Rn. Curba exponențială 1 reprezintă variația raportului n/n_0 , adică descreșterea exponențială a numărului atomilor de Ra, iar curba exponențială 2 reprezintă variația raportului $\frac{n_0 - n}{n_0}$, adică creșterea ex-

ponețială a numărului atomilor de Rn. Curbele respective sînt simetrice, intersectîndu-se în punctul M care corespunde la 50% atomi de Ra dezintegrați.

Existența elementelor radioactive este limitată în timp, reprezentîndu-se prin *timpul de înjumătățire*, $t_{1/2}$, în care numărul atomilor radioactivi dintr-o substanță scade la jumătate.

Dacă în ecuația exponențială (105) se înlocuiesc n cu $n_0/2$ și t cu $t_{1/2}$, se poate scrie

$$n_0/2 = n_0 e^{-\lambda t_{1/2}}, \quad (107)$$

sau

$$1/2 = e^{-\lambda t_{1/2}}, \quad (108)$$

sau

$$\ln 1/2 = -\lambda t_{1/2} \quad (109)$$

sau

$$\ln 2 = \lambda t_{1/2} \quad (110)$$

de unde :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{2,303}{\lambda} \lg 2 = \frac{0,693}{\lambda}. \quad (111)$$

Timpul de înjumătățire se mai numește și *perioadă de dezintegrare*, τ . Cînd atomii de Ra se transformă în atomi de Rn :



timpul de înjumătățire, $t_{1/2}$, egal cu perioada de dezintegrare, τ , este de 1590 a, adică după 1590 ani, din cantitatea de 1 g Ra mai rămîn 0,5 g, după același interval de timp rămîn 0,25 g ș.a.m.d.

Atomii de Rn sînt și ei radioactivi, transformîndu-se în atomi de RaA :



perioada de dezintegrare a radonului fiind de 3,85 d, adică 3,85 zile. Altfel spus după 3,85 d dintr-un gram de Rn mai rămîn 0,5 g, după același interval de timp mai rămîn 0,25 g ș.a.m.d.

Constanta de dezintegrare λ se poate calcula din relația : $\lambda\tau = 0,693$ în funcție de perioada de dezintegrare :

$$\lambda = 0,693/\tau, \quad (112)$$

și invers, perioada de dezintegrare se poate calcula în funcție de constanta de dezintegrare :

$$\tau = 0,693/\lambda. \quad (113)$$

De exemplu, în cazul atomilor de Ra constanta de dezintegrare este :

$$\lambda = 0,693/1590 \text{ a} = 0,0004358 \text{ s}^{-1},$$

iar perioada de dezintegrare este cuprinsă între $3 \cdot 10^{-7}$ s în cazul atomilor de ${}^{212}_{84}\text{ThC}'$ și $1,34 \cdot 10^{10}$ a la atomii de ${}^{232}_{90}\text{Th}$.

Potrivit legii dezintegrării radioactive, numărul inițial n_0 al atomilor după o perioadă τ de dezintegrare se reduce la $n_0/2$, după 2τ se reduce la $n_0/2^2$... și după $n\tau$ se reduce la $n_0/2^n$.

Cînd atomii de Ra se transformă în atomi de Rn și aceștia, la rîndul lor, în atomi de RaA, între Ra și Rn se stabilește un *echilibru radioactiv*, în care viteza de dezintegrare a atomilor de Ra este egală cu cea a atomilor de Rn care se transformă în atomi de RaA. Dacă se notează cu n_{Ra} și n_{Rn} numărul atomilor celor două elemente în echilibru radioactiv și cu λ_{Ra} și λ_{Rn} constantele lor de dezintegrare, se poate scrie :

$$-\frac{dn_{\text{Ra}}}{dt} = \lambda_{\text{Ra}} n_{\text{Ra}}, \quad (114)$$

$$-\frac{dn_{Rn}}{dt} = \lambda_{Rn} n_{Rn}. \quad (115)$$

Întrucît vitezele de dezintegrare ale celor două elemente sînt egale, la echilibru radioactiv, se poate scrie :

$$\lambda_{Ra} n_{Ra} = \lambda_{Rn} n_{Rn}, \quad (116)$$

sau

$$\frac{n_{Ra}}{n_{Rn}} = \frac{\lambda_{Rn}}{\lambda_{Ra}}, \quad (117)$$

sau

$$\frac{n_{Ra}}{n_{Rn}} = \frac{\tau_{Ra}}{\tau_{Rn}}. \quad (118)$$

Prin urmare, *cantitățile elementelor în echilibru radioactiv sînt invers proporționale cu constantele lor de dezintegrare și direct proporționale cu perioadele lor de dezintegrare.*

În general, cînd se stabilește echilibrul radioactiv într-un șir de elemente radioactive, se poate scrie

$$\lambda_1 n_1 = \lambda_2 n_2 = \lambda_3 n_3 = \dots = \text{constant}. \quad (119)$$

Dezintegrările radioactive cu emisie de particule α și β au loc, potrivit legilor deplasărilor radioactive descoperite în 1913 de K. Fajans, F. Soddy și A. Russell. Prima lege a deplasărilor radioactive se referă la dezintegrarea α radioactivă. De exemplu, pe lângă dezintegrarea α radioactivă a atomilor de Ra în atomi de Rn :



se poate da ca exemplu și trecerea atomilor de uraniu I (UI) în atomi de uraniu X_1 (UX_1) :



Prima lege se enunță astfel: *un atom al unui element radioactiv X cu număr atomic Z și masă atomică A prin emisia unei particule α se transformă în atomul altui element Y cu număr atomic $Z-2$ și masa atomică $A-4$:*



Legea a doua a deplasărilor radioactive se referă la dezintegrarea β radioactivă. Această dezintegrare se face: a) cu emisie de electroni și b) cu emisie de pozitroni.

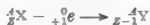
Transformarea atomilor de UX_1 în atomi de UX_2 :



este un exemplu de dezintegrare β radioactivă cu emisie de electroni. Un exemplu general de dezintegrare β radioactivă cu emisie de electroni este :



și un exemplu general de dezintegrare β radioactivă cu emisie de pozitroni este :



A doua lege a deplasărilor radioactive se enunță astfel: un atom al unui element radioactiv X cu număr atomic Z și masă atomică A prin emisia unui electron se transformă într-un atom al altui element Y cu număr atomic $Z+1$ și masa atomică tot A ; un atom al unui element radioactiv X cu număr atomic Z și masă atomică A prin emisia unui pozitron se transformă într-un atom al altui element Y cu număr atomic $Z-1$ și masă atomică tot A .

Emisia de pozitroni este de obicei înlocuită printr-un fenomen echivalent numit *captură K* , în care nucleul atomic captează un electron din stratul electronic K :



Locul electronului din stratul K este luat de alt electron din straturile exterioare, emițindu-se în același timp o cantitate X din seria K a elementului nou format.

Cînd este captat un electron din stratul L fenomenul se numește *captură L* .

Deoarece în urma deplasărilor radioactive valența elementelor se schimbă, legile acestor deplasări se mai numesc *legi ale valenței*.

Pentru măsurarea radioactivității se utilizează unitățile *curie* și *rutherford*. *Curie-ul* (c) reprezintă radioactivitatea unei substanțe în care se produc $3,7 \cdot 10^{10}$ dezintegrări pe secundă. Submultipli principali ai acestei unități sînt: mc (*milicurie-ul*) și μc (*microcurie-ul*), nc (*nanocurie-ul*) și pc (*picocurie-ul*) sau $\mu\mu c$ (*micromicrocurie-ul*) :

$$1c = 10^3 mc = 10^6 \mu c = 10^9 nc = 10^{12} pc (\mu\mu c)$$

Rutherfordul (rd) reprezintă radioactivitatea unei substanțe manifestată printr-un milion de dezintegrări pe secundă :

$1rd = 10^6 \text{ dez/s}$. Multipli ai acestei unități sînt *kilorutherfordul* (krd) = $10^3 rd$ și *megarutherfordul* (Mrd) = $10^6 rd$, iar submultipli sînt *milirutherfordul* (mrd) = $10^{-3} rd$ și *microrutherfordul* (μrd) = $10^{-6} rd = 1 \text{ dez/s}$.

Principalele aparate pentru măsurarea radioactivității sînt *camera cu ceață a lui C. T. R. Wilson*, *camera cu bule*, *contorul Geiger-Müller* și *contoarele de scintilație*.

În figura 36 este reprezentată schematic camera cu ceață care este, de fapt, un corp de pompă, în care se află aer și vapori de apă. Cu ajutorul pistonului P se poate realiza defenta gazului, adică trecerea acestuia de la presiune mare și volum mic la presiune mică și volum mare. Cînd o particulă ionizantă, de exemplu, o particulă α , pătrunde în camera cu

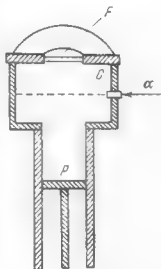


Fig. 36. Reprezentarea schematică a camerei cu ceață a lui Wilson :

C - cameră cu aer și vapori de apă; P - piston; F - fereastră de observație.

ceață, odată cu producerea detentei, moleculele și atomii gazului întilniți în calea ei sint ionizați. Traectoria particulei α este pusă în evidență prin dîra de picături, formate prin condensarea vaporilor de apă pe suprafața ionilor rezultați. Această traectorie poate fi fotografiată prin fereastra de observație F a camerei cu ceață.

Camera cu bule se aseamănă cu cea precedentă în care însă, în locul aerului și vaporilor de apă, există un lichid, de exemplu, izopentan în

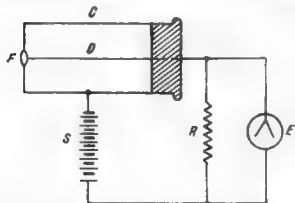


Fig. 37. Schema contorului Geiger-Müller: C - cilindru; D - electrod central; E - înregistrator pentru descărcări electrice; F - fereastră; R - rezistență; S - sursă de curent electric.

stare supraîncălzită. Traectoria unei particule ionizante prin această cameră este marcată de bulele formate pe suprafața ionilor rezultați.

Contorul Geiger-Müller, (fig. 37) conține electrozii C și D, aparatul E pentru înregistrarea descărcărilor electrice, rezistența electrică R și sursa S de curent electric de 200—300 volți. Tubul în care se află electrodul D conține Ar la 100 torr și vapori de etanol. Cînd anumite particule ionizante (α , β , γ) pătrund prin fereastra contorului, are loc ionizarea gazului și, datorită acestui fapt, se produce o descărcare electrică

între electrozi. După un interval de timp (10^{-2} s) descărcarea electrică este întreruptă și poate avea loc detectarea unei particule.

Contoarele de scintilație sint niște tubușoare care conțin substanțe ca, de exemplu, NaI, CaWO_4 , stilben, naftalină, antracen etc. care, sub influența particulelor ionizante, devin luminescente, producîndu-se scintilații (scînteieri). De aceea astfel de substanțe se numesc *scintilatori* (fosfori). De remarcat că sensibilitatea contoarelor de scintilație este mai mare decît cea a contorului Geiger-Müller.

În tabela 11 sint cuprinse seriile de dezintegrare a unor elemente radioactive naturale cu $Z = 81-92$, situate spre sfîrșitul sistemului periodic. Aceste elemente sint grupate în tabelă în trei *serii* (familii) de dezintegrare radioactivă: *seria uraniului*, *a actiniului* și *a toriului*.

Formula seriei toriului este $4n$, deoarece masele atomice ale elementelor radioactive ($\text{Th}-\text{ThC}''$) sint divizibile cu 4, formula seriei uraniului este $4n+2$, deoarece masele atomice ale elementelor radioactive ($\text{U}-\text{Po}$) sint divizibile cu $4n+2$, iar formula seriei actiniului este $4n+3$, deoarece masele atomice ale elementelor radioactive (${}^{235}_{92}\text{U}-\text{AcC}''$) sint divizibile cu $4n+3$.

Există, de asemenea, și o serie de elemente radioactive a cărei formulă este $4n+1$, deoarece masele atomice ale elementelor radioactive transuraniene sint divizibile cu $4n+1$. Această serie se numește a neptuniului și este alcătuită din elemente radioactive artificiale, sintetizate în cursul unor reacții nucleare.

Seriile de dezintegrare a unor elemente radioactive naturale

Numele elementului	Z	A	τ	Particula emisă	Drumul, în cm
Seria uraniului (seria $4n+2$)					
Uranu I	92	238	$4,5 \cdot 10^8$ a	α	2,67
Uranu X_1	90	234	24,1 d	β	—
Uranu X_2	91	234	1,14 min	β, γ	—
Uranu II	92	234	$2,7 \cdot 10^5$ a	α	3,23
Ioniu	90	230	$8,3 \cdot 10^4$ a	α	3,2
Radiu	88	226	1 590 a	$\alpha, (\beta), \gamma$	3,39
Radon	86	222	3,85 d	α	4,08
Radiu A	84	218	3,05 min	α	4,69
Radiu B	82	214	26,8 min	β, γ	—
Radiu C*	83	214	19,7 min	α, β, γ	4,1
Radiu C' (99,96 %)	84	214	10^{-6} s	α	6,95
Radiu C'' (0,04 %)	81	210	1,32 min	β	—
Radiu D**	82	210	22 a	β, γ	—
Radiu E	83	210	5 d	β, γ	—
Radiu F (Poloniu)	84	210	140 d	α	3,87
Radiu G (Plumb)	82	206	—	—	—
Seria actiniului (seria $4n+3$)					
Actinouraniu (^{235}U)	92	235	$7,13 \cdot 10^8$ a	α	3,2
Actiniu Y	90	231	24,6 h	β	—
Protactiniu	91	231	$3,2 \cdot 10^4$ a	α	3,67
Actiniu	89	227	13 a	β	—
Radioactiniu	90	227	18,9 d	$\alpha, (\beta), \gamma$	4,68
Actiniu X	88	223	11,2 d	α	4,37
Actinon	86	219	3,92 s	α	5,73
Actiniu A	84	215	$2 \cdot 10^{-3}$ s	α	6,50
Actiniu B	82	211	36,1 min	β, γ	—
Actiniu C*	83	211	2,1 min	α, β	—
Actiniu C' (0,16 %)	84	211	$5 \cdot 10^{-3}$ s	α	5,46
Actiniu C'' (99,84 %)	81	207	4,76 min	β, γ	6,60
Actiniu D** (Plumb)	82	207	—	—	—

Tabela 11 (continuare)

Numele elementului	Z	A	τ	Particula emisă	Drumul în cm
Seria toriului (seria 4n)					
Toriu	90	232	$1,34 \cdot 10^{10}$ a	α	2,59
Mezotoriu I	88	228	6,7 a	β	—
Mezotoriu II	89	228	6,13 h	β, γ	—
Radiotoriu	90	228	1,90 a	$\alpha, (\beta)$	1,02
Toriu X	88	224	3,64 d	α	3,35
Toron	86	220	54,5 s	α	5,03
Toriu A	84	216	0,14 s	α	5,67
Toriu B	82	212	10,6 h	β, γ	—
Toriu C*	83	212	60,5 min	α, β	1,78
Toriu C' (65%)	84	212	10^{-7} s	α	—
Toriu C'' (35%)	81	208	5,4 min	β, γ	8,62
Toriu D** (Plumb)	82	208	—	—	—

Bifurcarea seriilor începe cu elementele însemnate cu un asterisc și se termină cu elementele însemnate cu două asteriscuri.

Radiațiile β în paranteză nu sînt de origine nucleară. Perioada τ de dezintegrare se exprimă în ani (a), zile (d), ore (h), minute (min) sau secunde (s).

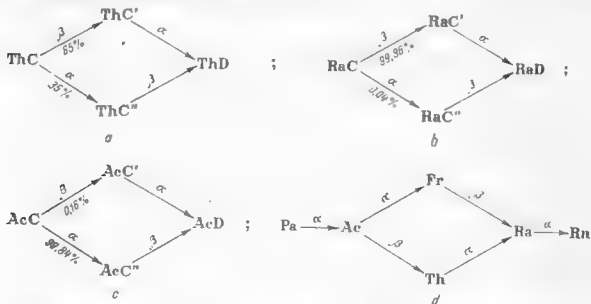


Fig. 38. Dezintegrări duble în seriile radioactive :

a - dezintegrarea $\text{ThC} \rightarrow \text{ThD}$ sau Pb ; b - dezintegrarea $\text{RaC} \rightarrow \text{RaD}$; c - dezintegrarea $\text{AcC} \rightarrow \text{AcD}$ (sau Pb); d - dezintegrarea $\text{Ac} \rightarrow \text{Ra}$.

De remarcat că dezintegrarea unor elemente radioactive are loc în două feluri. În figura 38 sînt reprezentate schematic dezintegrările duble din seriile radioactive, iar în tabela 12 sînt cuprinse elementele radioactive naturale cu $Z < 81$.

Elementele radioactive naturale cu $Z < 81$

Elementul	K	Rb	In	La	Nd	Sm	Lu	Re
Z	19	37	49	57	60	62	71	75
A	40	87	115	138	150	147	176	187
%	0,012	28,8	95,7	0,09	5,6	14,6	2,5	63,9
$T_{1/2}$ în ani	$1,2 \cdot 10^9$	$4,3 \cdot 10^{10}$	$6 \cdot 10^{14}$	$2 \cdot 10^{11}$	$5 \cdot 10^{10}$	$1,4 \cdot 10^{11}$	$2,4 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^{12}$
Radiații emise	β^-	β^-	β^-	β^-	β^-	α	β^-	β^-

Nucleele atomice ale tuturor elementelor, exceptînd nucleul izotopului ^1_1H și al elementelor radioactive, sînt foarte stabile. Marea stabilitate a acestor sisteme integrale complexe se datorește *forțelor nucleare*, exercitate între protoni, între protoni și neutroni și între neutroni. Aceste forțe de atracție se deosebesc de forțele coulombiene și de cele newtoniene (gravitaționale) prin faptul că sînt foarte intense, acționează în jurul centrului nucleului doar pînă la o distanță de 3 *fermi* (1 *fermi* = 10^{-13} cm) și nu depind de sarcina electrică a nucleonilor.

Pentru explicarea forțelor nucleare fizicianul japonez *Hideki Yukawa* i s-a acordat în 1949 premiul *Nobel* pentru fizică. Acesta a emis încă din 1935 ipoteza existenței *mezonului* care are o masă de aproape 300 de ori mai mare decît cea a electronului. În grupul mezonilor intră *mezonii* μ (miuonii) : μ^- și μ^+ , mezonii π (pionii) : π^- , π^+ , π^0 și mezonii K (kaonii) : K^- , K^+ , K^0 și \bar{K}^0 .

Mezonii μ au fost descoperiți în *razele cosmice* de *C. Anderson* și *S. Neddermeyer* în 1937, iar *G. Occhialini* și *C. Powell* au descoperit în 1948 mezonii π care determină existența forțelor nucleare. Merită subliniat faptul că *razele cosmice* sosesc din cosmos la suprafața planetei noastre sub formă de fotoni cu o energie uriașă de 10^3 — 10^6 MeV/foton. În cursul interacțiunilor cu nucleele atomice din două cuante γ se formează un electron și un pozitron :



exact ca în „*experiența perechilor*” realizată pentru prima oară în 1932 de *C. Anderson* în camera *C. T. R. Wilson* cînd a descoperit pozitronul. Razele cosmice au fost descoperite abia în 1909 de fizicianul american de origine austriacă *Victor Francis Hess*.

Forțele nucleare ${}^1_0\text{n} - p$ se datoresc mezonilor π^- ; un neutron emite un mezon π^- , luînd naștere un proton :



care, la rîndul lui, captînd un mezon π^- , se formează un neutron :



Forțele nucleare ${}^1_0n-{}^1_0n$ și $p-p$ se datoresc mezonilor π neutri (π^0).

Așadar protonii și neutronii se transformă unii în alții prin intermediul mezonilor π^- care, după toate probabilitățile, au în nucleu doar o existență virtuală, manifestându-se doar ca particule de cîmp (cîmp mezonice).

Cu privire la structura nucleului atomic este remarcabil faptul că unii cercetători ca, de exemplu, T. Bartlett, E. Gapon, și D. D. Ivanenco considerau încă din 1932 că acest sistem integral complex ar avea o structură stratificată, nucleonii fiind dispuși în pături concentrice. Bizuindu-se pe considerațiile amintite, Maria Goeppert-Mayer a propus în 1948 un model al nucleului atomic în pături nucleonice (niveluri energetice), pe care-l susțin și alți cercetători ca, de exemplu, O. Haxel, J. D. H. Jansen și H. Suess.

Nucleonii se caracterizează prin următoarele numere cuantice: principal (n), orbital (l), intern (j), magnetic (m_j) și de spin (s). Nivelurile energetice din interiorul nucleului atomic ca și cele electronice din afara acestuia sînt: complete și incomplete. Distribuția nucleonilor în niveluri se face conform principiului lui Wolfgang Pauli, în fiecare nivel j complet existînd $2j+1$ protoni și un număr egal de neutroni. Nucleele atomice în care numărul Z de protoni sau numărul N de neutroni este egal cu unul dintre numerele: 2, 8, 20, 28, 50, 82 și 126, numite numere „magice”, se caracterizează prin stabilitate și abundență.

Cînd într-un nucleu atomic atît Z cît și N sînt numere „magice”, nucleul respectiv se numește dublu magic. De exemplu, nucleele atomice: ${}^4_2\text{He}$ ($Z = 2, N = 2$), ${}^{16}_8\text{O}$ ($Z = 8, N = 8$), ${}^{40}_{20}\text{Ca}$ ($Z = 20, N = 20$) și ${}^{208}_{82}\text{Pb}$ ($Z = 82, N = 126$) sînt dublu magice. Nucleele atomice de acest fel manifestă o mare stabilitate.

Nucleul se rotește în jurul axului său propriu, în contextul mișcării numită *spin nuclear*.

Nucleele atomice, în funcție de numărul par sau impar al nucleonilor, sînt de 3 feluri: dublu par (pp), cu număr par de protoni și număr par de neutroni, par-impar (pi), cu număr par de protoni și număr impar de neutroni, impar-par (ip), cu număr impar de protoni și număr par de neutroni, și dublu impar (ii), cu număr impar de protoni și număr impar de neutroni.

${}^{16}_8\text{O}$, ${}^{24}_{12}\text{Mg}$, ${}^{28}_{14}\text{Si}$ și ${}^{40}_{20}\text{Ca}$ sînt exemple de nuclee dublu par. Astfel de nuclee sînt foarte stabile și răspindite. Din grupul nucleelor dublu impar numai nucleele, ${}^3_1\text{H}$, ${}^6_3\text{Li}$, ${}^{10}_5\text{B}$ și ${}^{14}_7\text{N}$ sînt stabile, iar nucleele ${}^{40}_{19}\text{K}$ și ${}^{176}_{71}\text{Lu}$ sînt radioactive.

Nucleele cele mai stabile sînt cele ale atomilor de Cr, Fe și Ni, ceea ce explică într-un fel prezența ultimelor două elemente tranzitionale în centrul planetei noastre.

Fiecare nucleon are un moment cinetic orbital, \vec{l} , și un moment cinetic de spin, \vec{s} , a căror compunere se face prin adunarea numerelor cuantice ca vectori: $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$.

Momentul cinetic total \vec{J} (momentul cinetic orbital \vec{L} + momentul cinetic de spin \vec{S}):

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}, \quad (120)$$

se datorește nucleonilor exteriori (impari), întocmai după cum proprietățile chimice și optice ale atomilor sint determinate de electronii de valență.

Lungimea de undă a electronului, λ_e , calculată cu ajutorul mecanicii ondulatorii, este :

$$\lambda_e = \frac{h}{mc} = 2,42 \cdot 10^{-10} \text{ cm}, \quad (121)$$

iar lungimea de undă a neutronilor, λ_n , calculată la fel, este de $1,3 \cdot 10^{-13}$ cm, fiind de aproape 1 700 ori mai mică. Aceste date arată că volumul electronului este mai mare decît al nucleului atomic, în timp ce volumul neutronului este mult mai mic. Prin urmare, din motive de ordin spațial, nici un electron nu poate fi inclus în vreun nucleu atomic.

Înainte de descoperirea neutronilor se considera că în locul acestor particule ar exista în nucleele atomice așa-zisii „electroni de cimentare” care, prin prezența lor, ar fi asigurat stabilitatea nucleară. Dovezile experimentale, amintite mai sus, au înlăturat din fizică pentru totdeauna ipoteza greșită cu privire la existența „electronilor de cimentare”.

Prin *energie de legătură nucleară* se înțelege energia necesară să învingă forțele nucleare și să dezintegreze nucleul atomic.

Această energie se datorește interacțiunii protonilor cu neutronii, oglindește stabilitatea nucleului respectiv și este egală cu energia eliberată la formarea unui nucleu atomic din Z protoni și $A - Z$ neutroni. Cu cît nucleul atomic este mai stabil, cu atît cantitatea de energie eliberată este mai mare. În raport cu energia de legătură a atomilor în molecule, energia de legătură a nucleonilor în nuclee este de cîteva milioane de ori mai mare. De exemplu, în timp ce la formarea unui mol de apă în stare lichidă se dezvoltă 136,62 kcal/mol, la formarea izotopului ${}^6\text{Li}$ prin iradierea cu protoni a atomilor de Be :



se dezvoltă o cantitate de energie de $49,1 \cdot 10^6$ kcal pentru fiecare atom-gram de Be dezintegrat.

Prin spectrometria de masă s-a constatat că masa unui nucleu atomic este mai mică decît suma maselor nucleonilor, înainte ca aceștia să fi format nucleul respectiv. Diferența se numește *defect de masă* (ΔM) și se exprimă prin relația :

$$\Delta M = ZM_p + (A - Z)M_n - M, \quad (122)$$

în care ZM_p este suma maselor protonilor ; $(A - Z)M_n$ — suma maselor neutronilor și M masa nucleului atomic.

În cazul nucleului de He :

$$M = 4.032978 - 4.002600 = 0,030378 \text{ uma},$$

sau

$$\Delta M = \Sigma m - M, \quad (123)$$

în care :

$$\Sigma m = 2m_p + 2m_n + 2m_e, \quad (124)$$

sau

$$\Sigma m = 2.1,007276 + 2.1,008665 + 2.0,000548 = 4,032978 \text{ uma},$$

iar masa reală M a atomului de He este 4,002600 uma.

Defectul de masă oglindește energia de legătură a nucleului atomic, echivalentă cu energia eliberată la formarea nucleului atomic respectiv.

Dacă relația lui A. Einstein: $E = mc^2$ este scrisă sub forma: $E = \Delta Mc^2$, se deduce că energia eliberată la formarea nucleului atomic de He este produsul dintre defectul de masă ΔM și pătratul vitezei luminii în vid, c^2 :

$$E = 0,030378 \cdot (3 \cdot 10^{10})^2 = 0,273402 \cdot 10^{20} \text{ erg atom-gram}.$$

Energia eliberată la formarea unui nucleu atomic cu număr atomic Z și masă atomică A se exprimă și în MeV:

$$[ZM_p + (A - Z)M_n - M] \cdot 931 \text{ MeV}.$$

Sotii Irène și Frédéric Jolliot-Curie, iradiind cu raze α elemente chimice ușoare ca B, Mg, Al etc. au descoperit *radioactivitatea artificială*. De exemplu, iradiindu-se cu raze α izotopul $^{27}_{13}\text{Al}$ rezultă radiofosfor și neutroni:



sau



Radiofosforul prin dezintegrare spontană după o perioadă τ de înjumătățire de 3 min 15 s se transformă în izotopul $^{30}_{14}\text{Si}$ cu emisie de pozitroni:



Prin *radioactivitate artificială* (indusă) se înțelege obținerea unor *izotopi radioactivi* (radioizotopi) prin iradierea unor elemente cu ajutorul razelor α , iar prin *radioelemente* se înțeleg elementele cu proprietăți radioactive obținute pe această cale, pentru a le deosebi astfel de elementele radioactive propriu-zise, înzestrate cu proprietăți radioactive naturale. Pentru acest motiv simbolurile chimice ale radioizotopilor se notează cu un asterisc ca în exemplul dat.

Izotopul $^{25}_{12}\text{Mg}$ se transformă sub acțiunea razelor α în radioaluminiu cu emisie de protoni:



sau



iar izotopul $^{10}_5\text{B}$ se transformă în radioazot cu emisie de neutroni:



sau



Fizicianul atomist american, originar din Italia, Enrico Fermi, iradiind unele elemente cu neutroni, a obținut, de asemenea, radioizotopi. De exemplu, prin iradierea cu neutroni a aluminiului a obținut radiosodiul cu emisie de particule α :



sau



Radiosodiul trece, la rîndul lui, în izotopul stabil ${}^{24}_{12}\text{Mg}$ cu emisie de electroni:



Neutronii, în funcție de energia lor cinetică, sînt de 4 feluri: *lenți* (energia cinetică < 1 keV), *intermediari* (energia cinetică este de $1-500$ keV), *rapizi* (energia cinetică este de $0,5-10$ MeV) și *foarte rapizi* (energia cinetică > 10 MeV).

3.7.2. FISIUNE ȘI FUZIUNE NUCLEARĂ

Nucleele atomice în care numărul neutronilor depășește cu mult pe cel al protonilor manifestă o instabilitate caracteristică. De exemplu, fizicienii atomiști germani O. Hahn și F. Strassmann, iradiind cu neutroni nucleee de uraniu, au descoperit *fisiunea nucleară* (lat. *fissio*, -onis, fragmentare), adică *scindarea fiecărui nucleu iradiat cu neutroni în două nucleee mai mici cu mase mijlocii*. Fisionarea se aseamănă cu fragmentarea unei picături de lichid. Strîns legată de acest fenomen există o teorie elaborată de L. Meitner și O.R. Frisch, care a fost dezvoltată

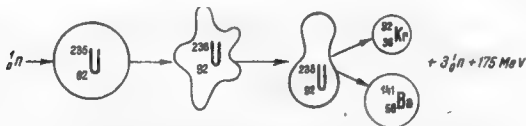


Fig. 39. Reprezentarea schematică a fisionării nucleului izotopului ${}^{235}_{92}\text{U}$.

ulterior de N. Bohr și J. A. Wheeler. Este remarcabil faptul că dintre izotopii uraniului: ${}^{238}_{92}\text{U}$ (99,282 %), ${}^{235}_{92}\text{U}$ (0,712 %) și ${}^{234}_{92}\text{U}$ (0,006 %) numai izotopul ${}^{235}_{92}\text{U}$ este fisionabil.

În figura 39 este reprezentată una dintre numeroasele fisionări ale nucleului atomic al izotopului ${}^{235}_{92}\text{U}$.

N. Bohr, J. A. Wheeler și I. I. Frenkel au considerat că nucleul ${}^{235}_{92}\text{U}$ prin captarea unui neutron se transformă în nucleul ${}^{236}_{92}\text{U}$. Acest nucleu fiind foarte instabil, după un interval de timp de 10^{-14} s fisionează în mai multe feluri, una dintre fisionările posibile fiind:



în care rezultă două nuclee cu mase mai mici, inegale și puternic radioactive. Printre produsele fisionării există și alte elemente, situate în sistemul periodic între Zn ($Z = 30$) și Gd ($Z = 64$).

Cu ajutorul unor neutroni a căror energie era de 84 MeV au fost fisionate nucleele unor elemente mai ușoare decât $^{235}_{92}\text{U}$, cum sint, de exemplu, nucleele atomice de Pt, Au, Hg, Tl, Pb și Bi. Energia cinetică a neutronilor utilizați trebuie să fie cu atît mai mare, cu cît elementul respectiv este mai ușor.

Pe lângă fisiunea nucleară se cunoaște și fuziunea nucleară (lat. *fusio*, -onis, unire). De exemplu, un deuteron fuzionează cu un nucleu atomic de Li, luînd naștere un nucleu de Be, un neutron și dezvoltîndu-se o energie de 15,1 MeV :



În timp ce fisiunea nucleară este un proces descendent, de la superior la inferior, de la complex la simplu, nucleele rezultate prin fisionare fiind radioactive, fuziunea nucleară este un proces ascendent, de la inferior la superior, de la simplu la complex, iar nucleele obținute prin fuziune nucleară sint stabile. Energia dezvoltată în fuziunea nucleară amintită mai sus este egală cu diferența dintre energia de legătură a nucleului ^8_4Be și suma energiilor de legătură din cele două nuclee atomice ușoare (^2_1D și ^7_3Li). Combustibilul utilizat în fuziunea nucleară fiind deuteriul, existent în cantități considerabile în apa oceanului planetar sub formă de apă grea, sursa de combustibil nuclear este practic inepuizabilă.

Un gram de deuteriu dezvoltă prin fuziune nucleară o cantitate de energie echivalentă cu cea degajată prin arderea a zece tone de cărbuni și poate fi convertită în energie electrică.

Este demn de relevat faptul că pentru producerea fuziunii nucleare, temperatura trebuie să fie de ordinul 10^6 grade, la care deuteriul există, de fapt, numai sub formă de plasmă.

Fizicianul american, de origine germană, Hans Albrecht Bethe a explicat în 1938 că în plasma din centrul Soarelui a cărei temperatură este de $20 \cdot 10^6$ grade Kelvin, hidrogenul se transformă în He printr-o reacție de fuziune nucleară :



în care pe lângă heliu se formează 2 pozitroni, 2 neutrini electronici și se dezvoltă o mare cantitate de energie.

Reacția termonucleară din bomba cu hidrogen (bomba H) în care are loc unirea unui deuteron cu un triton :



este tot un exemplu de fuziune nucleară.

Radioizotopii se întrebuințează ca *trasori* în biologie, medicină, agrozootehnie, chimie, metalurgie, prospecții miniere sau ca *surse de raze radioactive* în medicină, agrozootehnie, chimie și metalurgie.

Cu ajutorul unor radioizotopi au fost lămurite mecanismele unor reacții, ca de exemplu, esterificarea, vulcanizarea cauciucului, ciacarea catalitică și termică a petrolului etc., iar cu ajutorul radiocarbonului $^{14}\text{C}^*$ a fost lămurită biosinteza anumitor substanțe în organism.

Radiocarbonul se formează în reactor în cursul reacției: $^{14}\text{N} \left(\frac{1}{0}\text{n}, \beta^- \right) ^{14}\text{C}^*$. Acest radioizotop există sub formă de urme în CO_2 atmosferic, ca rezultat al acțiunii razelor cosmice asupra azotului din aer. Raportul $^{14}\text{C}^*/^{12}\text{C}$ este constant în substanțele organice vegetale și animale, atât timp cât organismele respective sînt în viață. După moartea viețuitoarelor conținutul în radiocarbon scade la 50 % după 5568 ani, la 25 % după 11 136 ani, la 12,5 % după 16 704 ani ș.a.m.d. Astfel, prin compararea radioactivității β^- a resturilor foarte vechi ale unor plante cu cea a unor plante similare în viață, vechimea resturilor respective poate fi ușor calculată.

Radioiodul, $^{131}\text{I}^*$, servește la radiodiagnosticarea unor tulburări tiroidiene, iar radiocalciul, $^{45}\text{Ca}^*$, și radiostronțiul, $^{90}\text{Sr}^*$, sînt utilizați la investigarea glandelor mamare și a unor procese fiziologice, radiofosforul, $^{32}\text{P}^*$, este folosit la investigarea metabolismului proteinelor, la diagnosticarea neoplasmului, iar radiocobaltul, $^{60}\text{Co}^*$, în terapeutică acestuia (*cobaltoterapie*). Alți radioizotopi se întrebuințează ca *trasori* în cercetarea unor procese, cum sînt *fotosinteza*, *asimilația fosfaților* etc.

Deplasarea petrolului în golurile subterane este relevată prin *carotaj radioactiv* (cu raze γ). În acest scop prin intermediul sondelor diferiți radioizotopi sînt introduși în subsol și după detectarea razelor radioactive emise, pot fi făcute aprecieri foarte exacte în acest sens. Carotajul radioactiv este folosit și de *hidrologi* pentru determinarea deplasării apelor subterane.

Difuziunea atomilor de carbon în masa de fontă din *cuptoarele înalte* și respectiv în cea de oțel din *cuptoarele Siemens-Martin* și din cele *electrice* poate fi detectată cu ajutorul radioizotopilor întrebuințați ca *trasori*. În acest scop la diferite distanțe în zidăria acestor cuptoare sînt introduse fiole cu radiocobalt. Prin distrugerea căptușelii pînă la o anumită adîncime și deci prin spargerea fiolei conținutul ei ajunge în fontă, respectiv în oțel. Prezența radiocobaltului în aliajele respective poate fi detectată cu ajutorul contorului Geiger-Müller.

Razele γ se utilizează în defectoscopie (gammagrafie), iar radiul în procedeul terapeutic numit *radiumterapie*. În acest scop sînt introduse, de exemplu, în tumorile canceroase de la suprafața pielii ace de platină sau tubușoare care conțin cantități infime de Ra. Cu rezultate mai eficiente și mai puțin costisitoare se utilizează în scopuri terapeutice radioizotopii atât în tratamentul neoplasmului cît și în diagnosticarea anumitor afecțiuni prin intermediul *scintigrafiei*. De exemplu, radioiodul se întrebuin-

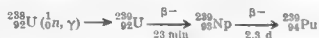
tează în scintigrafia tiroidei, radioaurul în scintigrafia hepatică ș.a.m.d. Când în *scintigrama* rezultată scintilațiile produse de razele α , înregistrate sub formă de liniițe întrerupte, se succed regulat, organul respectiv este normal. În caz contrar însă, părțile marcate pe scintigramă prin locuri goale relevă cu exactitate regiunile bolnave ale organului examinat.

Datorită reacțiilor nucleare efectuate cu particule elementare accelerate s-au obținut pe cale artificială elementele transuraniene: Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No și Lr care, împreună cu Th, Pa și U situate în sistemul periodic înaintea lor, formează *seria actinidelor*, analogă *seriei lantanidelor* (Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb și Lu).

Actinidele se deosebesc de lantanide prin structura și proprietățile atomilor lor. De exemplu, completarea cu electroni are loc în atomii lantanidelor în cei șapte orbitali ai substratului 4f, iar în atomii actinidelor în cei șapte orbitali ai substratului 5f. Pe de altă parte actinidele manifestă aceeași *contractie* ca și lantanidele, adică odată cu creșterea numărului atomic Z , ionii unor actinide și lantanide sînt din ce în ce mai puțin voluminoși.

În funcție de numele elementelor U și Cm, actinidele se împart în două grupuri consecutive: *uranide* (U, Np, Pu și Am) și *curide* (Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No și Lr).

Elementele transuraniene sînt puternic radioactive și, de aceea, nu există în natură. De exemplu, izotopul $^{238}_{92}\text{U}$ prin captarea unui neutron într-un reactor nuclear trece în izotopul $^{239}_{92}\text{U}$ care, prin dezintegrare β^- , se transformă în $^{239}_{93}\text{Np}$; G. T. Seaborg tot printr-o dezintegrare β^- a $^{239}_{93}\text{Np}$ a obținut în 1942 elementul plutoniu:



care, fiind fisionabil ca și $^{235}_{92}\text{U}$, trece în $^{235}_{92}\text{U}$:



4

SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR

Chimistul rus Dmitri Ivanovici Mendeleev, bîzuindu-se pe legea periodicității pe care o descoperise în 1869 (*proprietățile elementelor chimice se schimbă periodic în funcție de masele lor atomice*), a întocmit sistemul său periodic, în care elementele în marea lor majoritate se succed în ordinea crescătoare a maselor atomice.

Fizicianul englez H. G. J. Moseley, studiind în 1913 spectrele de raze X ale elementelor, a descoperit legea ce-i poartă numele, constatănd cu acest prilej că *proprietățile elementelor se schimbă periodic în funcție de numerele lor atomice și nu de masele lor atomice*.

În sistemul periodic actual (tab. 13) elementele sînt situate în perioadele și grupele acestuia în ordinea crescătoare a maselor lor atomice, exceptîndu-se elementele din perechile următoare: Ar—K, Co—Ni, Te—I, Th—Pa, U—Np, Es—Fm și Md—No care sînt situate în ordinea descrescătoare a maselor lor atomice. Demn de subliniat este faptul că după descoperirea legii lui H. G. J. Moseley inversarea acestor elemente s-a dovedit a fi pe deplin justificată.

D. I. Mendeleev a anticipat existența și proprietățile unor elemente necunoscute încă la data cînd și-a întocmit sistemul periodic. Ne referim la *ekabor* (scandiu, L. F. Nilson și P. T. Cleve, 1879), *ekaaluminu* (galiu, Lecoq de Boisbaudran, 1875), *ekasiliciu* (germaniu, C. A. Winkler, 1886), *ekatantal* (poloniu, M. Curie, 1898), *ekamangan* (tehneciul, E. Segrè, 1937), *dvimangan* (reniu, I. și W. Nodack, 1925).

F. Engels referindu-se în *Dialectica naturii* la previziunea științifică a lui D. I. Mendeleev, scria: „Mendeleev, aplicînd în mod inconștient legea hegeliană a trecerii cantității în calitate, a obținut o măreață realizare științifică, ce poate fi asemuită fără teamă cu descoperirea lui Le Verrier care a calculat orbita unei planete necunoscute încă, Neptun”¹.

Elementele chimice sînt situate în sistemul periodic actual în 7 șiruri orizontale numite *perioade*, notate cu cifre arabe de la 1 la 7, și în 18 coloane verticale numite *grupe*, notate cu cifre romane de la Ia la VIIa și de la Ib la Xb.

Perioada 1 cuprinde două elemente, în perioadele 2 și 3 există cîte 8 elemente, în perioadele 4 și 5 cîte 18 elemente, perioada 6 conține 32 elemente iar în ultima perioadă dintre cele 32 elemente posibile sînt cunoscute pînă în prezent numai 20. Ținîndu-se seama de numărul elementelor cuprinse în perioade, primele 3 se numesc perioade *scurte* (mici), iar ultimele 4 perioade *lungi* (mari). Este demn de remarcat faptul că numărul elementelor din fiecare perioadă este dat de relația: $N = 2n^2$ în care $n = 1, 2, 3, 4$. De exemplu, în perioada 1 există $2 \cdot 1^2 = 2$ elemente (H și He); perioada 2 conține $2 \cdot 2^2 = 8$ elemente (Li—Ne); în perioada 3 se află tot $2 \cdot 2^2 = 8$ elemente (Na—Ar); perioada 4 cuprinde $2 \cdot 3^2 = 18$ elemente (K—Kr); în perioada 5 sînt incluse tot $2 \cdot 3^2 = 18$ elemente (Rb—Xe); perioada 6 este alcătuită din $2 \cdot 4^2 = 32$ elemente (Cs—Rn), iar perioada 7 ar conține tot $2 \cdot 4^2 = 32$ elemente, dintre care sînt cunoscute pînă în prezent numai 20 (Fr—transuranianul cu $Z = 106$).

¹ Engels, F. *Dialectica naturii*, Ed. 3. Editura Politică, București, 1966, p. 53.

Fiecare perioadă începe cu un metal alcalin, cu excepția primei perioade care începe cu elementul H și se termină cu gazul monoatomic numit He și a ultimei perioade care este incompletă. Prin analogie cu celelalte perioade ar trebui ca ultimul element din perioada 7 să fie omologul superior al gazului monoatomic numit Rn, adică *ekaradonul*, EkaRn, cu $Z = 118$.

Numărul perioadelor indică nu numai ordinea succesiunii lor în sistemul periodic, ci reprezintă în același timp și numărul straturilor electronice din atomii elementelor existente în perioadele respective. De exemplu, în atomii din perioada 1 există numai un strat electronic (stratul K), atomii elementelor din perioada 2 conțin două straturi electronice (K și L), în atomii elementelor din perioada 3 se află trei straturi electronice (K , L și M) ș.a.m.d.

Grupele Ia — VIIIa se numesc *principale* și grupele Ib — Xb *secundare*. În grupele principale există metale, nemetale, semimetale și gaze monoatomice, în timp ce grupele secundare conțin exclusiv metale care se numesc *tranzitionale*. Fiecare grupă secundară cuprinde câte trei metale tranzitionale, cu excepția grupei IIIb în care sînt incluse 32.

Cele 14 lantanide sînt încadrate între elementele La și Hf, iar cele 14 actinide, urmează în sistemul periodic după elementul Ac. Cu toate că lantanidele și actinidele fac parte din aceeași grupă (IIIb), simbolurile lor chimice cu numerele și masele lor atomice sînt situate la partea de jos a sistemului periodic în șiruri distincte.

4.1. VARIAȚIA VALENȚEI ELEMENTELOR ȘI A CARACTERULUI LOR ELECTROCHIMIC ÎN FUNCȚIE DE POZIȚIA LOR ÎN SISTEMUL PERIODIC

Valența și caracterul electrochimic al elementelor sînt proprietăți chimice *periodice*, deoarece se repetă periodic, adică după un anumit număr de elemente numit *perioadă*.

4.1.1. VALENȚA

Valența față de H crește în perioade de la grupa Ia pînă la grupa IVa, avînd valorile 1, 2, 3 și respectiv 4 și scade de la grupa Va la grupa VIIa, avînd valorile 3, 2 și respectiv 1. Astfel, dacă se notează cu E simbolul oricărui element, de exemplu, din perioadele 2, 3 și 4, compușii acestor elemente cu H au formulele: EH , EH_2 , EH_3 și EH_4 pentru grupele Ia—IVa, precum și EH_3 , EH_2 și EH în cazul grupelor Va—VIIa. Acești compuși binari cu elementul H se numesc *hidruri* și sînt de trei feluri: *ionice*, *moleculare* și *interstițiale* (de inserție).

Hidrogenul formează cu metalele alcaline, alcalino-pămîntoase și lantanidele hidruri ionice: M^+H^- , $M^{2+}2H^-$ și $M^{3+}3H^-$.

LiH , NaH , KH , CaH_2 , SrH_2 , BaH_2 , CeH_3 , PrH_3 și NdH_3 sînt exemple de hidruri ionice.

Hidrurile moleculare: $(BeH_2)_n$, $(MgH_2)_n$, $(AlH_3)_n$ și $(InH_3)_n$ sînt *polimerizate*, iar $(BH_3)_2$ și $(GaH_3)_2$ sînt *dimerizate*. Hidrurile moleculare: $(BH_3)_2$, CH_4 , SiH_4 , GeH_4 , SnH_4 , PbH_4 , NH_3 , PH_3 , AsH_3 , SbH_3 , BiH_3 , H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te , PoH_2 și hidracizii halogenilor (HF , HCl , HBr și HI) au un caracter tipic covalent.

Un exemplu de hidrură interstițială este hidrura de paladiu, PdH_2 , în care electronii atomilor de H ocupă locurile goale din benzile de energie ale metalului, hidrogenul și paladiul fiind repartizați *statistic* în rețeaua cristalină. Merită subliniat faptul că paladiul absoarbe un volum de hidrogen de aproape o mie de ori mai mare decît volumul său.

Valența față de O crește în perioade de la grupa Ia pînă la grupa VIIIb inclusiv, fiind egală cu numărul grupei (1–8): E_2O , E_2O_3 sau EO , E_2O_3 , E_2O_4 sau EO_2 , E_2O_5 , E_2O_6 sau EO_3 , E_2O_7 și E_2O_8 sau EO_4 . Referindu-ne numai la primul element din grupele amintite, oxizii respectivi au formulele: Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , P_4O_{10} sau P_2O_5 , SO_3 , Cl_2O_7 , RuO_4 și OsO_4 . De remarcă este faptul că dintre toate metalele grupei VIIIb numai Ru și Os au valența maximă 8.

Potrivit regulii lui R. A b b e g și B o d l ä n d e r valența elementelor din grupele Va–VIIa în raport cu H reprezentată prin VH și valența acclorași elemente față de O , notată cu VO , dau prin însumare cifra 8: $VH + VO = 8$ (tab. 14).

T a b e l a 14

Regula lui R. A b b e g
și B o d l ä n d e r

Grupa	Element	$VH + VO = 8$
Va	P	$3 + 5 = 8$
VIa	S	$2 + 6 = 8$
VIIa	Cl	$1 + 7 = 8$

4.1.2. CARACTERUL ELECTROCHIMIC

Atomii elementelor puternic electropozitive cedează ușor electroni de valență, transformîndu-se în *cationi*, iar atomii elementelor puternic electronegative primesc ușor electroni din exterior, trecînd în *anioni*.

În perioade electropozitivitatea (caracterul metalic), Ep , scade de la stînga spre dreapta, spre deosebire de electronegativitate (caracter nemetalic), En , care o neagă și crește treptat de la un element la altul. De exemplu, în perioada 2 electropozitivitatea scade de la Li la C :

$$Ep_{Li} > Ep_{Be} > Ep_B > Ep_C$$

și electronegativitatea crește de la C la F :

$$En_C < En_N < En_O < En_F$$

În grupe electropozitivitatea crește de sus în jos, iar electronegativitatea care o neagă scade în același sens. De exemplu, în grupa Ia electropozitivitatea crește de la Li la Cs :

$$Ep_{Li} < Ep_{Na} < Ep_K < Ep_{Rb} < Ep_{Cs}$$

astfel încît Cs este cel mai electropozitiv dintre metalele alcaline și deci dintre toate metalele ; în grupa VIIa electronegativitatea scade de la F la I :

$$En_F > En_{Cl} > En_{Br} > En_I$$

astfel încît F este cel mai electronegativ nu numai dintre halogeni ci și dintre toate nemetalele.

În perioade bazicitatea hidroxizilor scade de la stînga spre dreapta, iar aciditatea hidracizilor crește. De exemplu, în perioada 3, NaOH este o bază tare, $Mg(OH)_2$ o bază slabă, $Al(OH)_3$ are caracter amfoter (bazic în mediu acid și acid în mediu bazic), H_2S este un acid slab și HCl un acid tare.

În grupe bazicitatea hidroxizilor crește de sus în jos. De exemplu, în grupa IIa, $Be(OH)_2$ are caracter amfoter, $Mg(OH)_2$ este o bază slabă, $Ca(OH)_2$ o bază tare, $Sr(OH)_2$ o bază și mai tare, iar $Ba(OH)_2$ este o bază mai tare decît cele dinaintea ei.

În perioade aciditatea oxiacizilor crește de la stînga spre dreapta. De exemplu, în perioada 3 aciditatea oxiacizilor crește în sensul H_4SiO_4 (acid ortosilicic) $\rightarrow H_3PO_4$ (acid ortofosforic) $\rightarrow H_2SO_4$ (acid sulfuric) $\rightarrow HClO_4 \cdot H_2O$ (acid percloric), iar în perioada 5 în același sens : $H_2[Sn(OH)_6]$ (acid hexahidroxistanic) $\rightarrow H[Sb(OH)_6]$ (acid hexahidroxi-antimonie) $\rightarrow H_6TeO_6$ (acid teluric) $\rightarrow HIO_4 \cdot 2H_2O$ sau H_5IO_6 (acid periodic).

În grupe aciditatea oxiacizilor scade de sus în jos. De exemplu, în grupa IVa aciditatea oxiacizilor scade de la H_4SiO_4 la $H_2[Sn(OH)_6]$, în grupa Va de la H_3PO_4 la $H[Sb(OH)_6]$, în grupa VIa de la H_2SO_4 la H_6TeO_6 și în grupa VIIa de la $HClO_4 \cdot H_2O$ la H_5IO_6 .

Metalele tranzitionale în marea lor majoritate sînt polivalente, adică se înfățișează în mai multe stări de valență. Același metal tranzitional formează pe treptele inferioare ale oxidării oxizi bazici și pe cele superioare oxizi acizi. De exemplu, oxidul de Mn(II), MnO, este bazic, trioxidul de dimangan, Mn_2O_3 , este slab bazic, dioxidul de Mn(IV), MnO_2 , este amfoter, trioxidul de Mn(VI) ipotetic, MnO_3 este anhidrida acidului manganic H_2MnO_4 și heptoxidul de dimangan, Mn_2O_7 , este anhidrida acidului permanganic $HMnO_4$.

În grupe electropozitivitatea metalelor scade de sus în jos, variînd în sens invers decît cea a metalelor din grupele principale. De exemplu, în grupa Ib electropozitivitatea scade de la Cu la Au : $Ep_{Cu} > Ep_{Ag} > Ep_{Au}$, iar în grupa IIB de la Zn la Hg : $Ep_{Zn} > Ep_{Cd} > Ep_{Hg}$.

4.1.3. PROPRIETĂȚI FIZICE

Elementele chimice manifestă pe lîngă proprietățile chimice periodice amintite mai sus și proprietăți fizice. Acestea, la rîndul lor, sînt de două feluri : *periodice* și *neperiodice*. Din prima categorie fac parte : *densitatea*, *volumul atomic*, *razele atomice*, *razele ionice*, *punctele de topire* și *cele de*

fierbere, energia de ionizare, spectrele optice și proprietățile magnetice, iar în categoria proprietăților neperiodice intră: numărul atomic Z , masa atomică A și spectrul de raze X .

Dintre proprietățile periodice vor fi luate în discuție numai variația razelor atomice și a razelor ionice, a energiei de ionizare, spectrele optice și proprietățile magnetice ale elementelor.

4.1.3.1. Raze atomice și raze ionice

În figura 40 este reprezentată variația razelor atomice și a razelor ionice în funcție de numărul atomic Z . Se constată că atomii metalelor alcaline și ai gazelor monoatomice Ne, Ar, Kr și Xe au razele cele mai mari și atomii metalelor tranziționale razele cele mai mici. În aceeași figură se constată că razele cationilor (r_{i+}) sînt mai mici și razele anionilor (r_{i-}) sînt mai mari decît cele ale atomilor (r_a) din care provin: $r_{i+} < r_a < r_{i-}$.

4.1.3.2. Energie de ionizare

Variația energiei de ionizare este reprezentată în figura 41. Gazele monoatomice urmate de halogeni prezintă valori maxime ale energiei de ionizare (ionizează cel mai greu), spre deosebire de metalele alcaline ale căror energii de ionizare au valori minime (ionizează cel mai ușor).

4.1.3.3. Spectre optice

Spectrele elementelor care fac parte din aceeași grupă a sistemului periodic ca, de exemplu, spectrele metalelor alcaline, alcalino-pămîntoase etc. se aseamănă între ele, deosebindu-se însă de cele ale elementelor din celelalte grupe. Altfel spus spectrele optice sînt proprietăți periodice ale elementelor, deoarece se datoresc în ultimă instanță straturilor electronice exterioare ale atomilor.

4.1.3.4. Proprietăți magnetice

Orice sarcină electrică în mișcare generează un cîmp magnetic. Atomii substanțelor fiind alcătuiți din două feluri de particule, numite electroni și nuclee atomice, ambele fiind în mișcare și avînd sarcini electrice, este firesc ca substanțele să manifeste atît proprietăți magnetice datorate electronilor cît și proprietăți magnetice determinate de nucleele atomice.

Proprietățile magnetice ale substanțelor, determinate de mișcarea și sarcina electronilor în atomi, ioni sau cristale, se manifestă în ceea ce numim *diamagnetism*, *paramagnetism* și *feromagnetism*.

Substanțele diamagnetice sînt respinse într-un cîmp magnetic neomogen spre regiunea în care densitatea liniilor de forță este minimă.

Substanțele paramagnetice sînt atrase într-un cîmp magnetic neomogen în regiunea în care densitatea liniilor de forță este maximă.

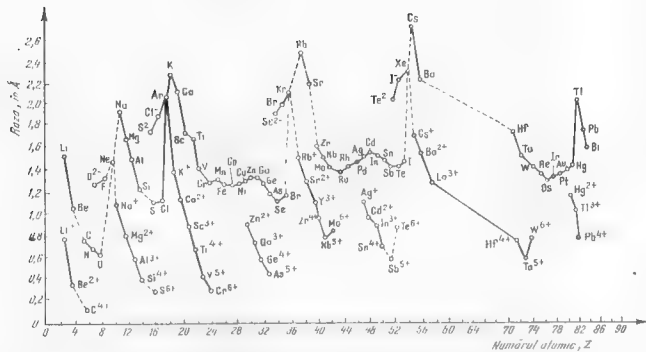


Fig. 10. Variația razelor atomice și a celor ionice cu Z.

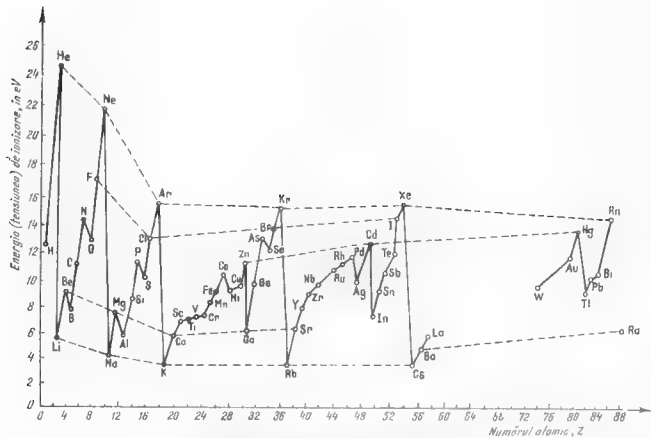


Fig. 41 Reprezentarea variației energiei de ionizare cu Z.

Substanțele feromagnetice sînt atrase într-un cîmp magnetic neomogen, ca și substanțele paramagnetice, dar atracția este mult mai puternică. În timp ce dia- și paramagnetismul nu depind de intensitatea cîmpului magnetic, feromagnetismul este dependent de această intensitate.

Diamagnetismul este o proprietate a tuturor substanțelor. Cînd toți electronii unei substanțe sînt cuplați, formîndu-se astfel cîmpuri magnetice închise, substanța respectivă este diamagnetică. Cîmpul magnetic neomogen nu afectează cuplarea electronilor, însă deformează ușor orbitalii, determinînd formarea unui cîmp magnetic indus care este opus cîmpului inductor și direct proporțional cu intensitatea acestuia din urmă, existînd atît timp cît acționează cîmpul inductor. În categoria substanțelor diamagnetice intră gazele monoatomice, ionii monoatomici cu configurație electronică de gaz monoatomic (Na^+ , Cl^- etc.), ionii metalelor tranziționale ai căror orbitali din substraturile d și f sînt complet ocupați cu electroni (Cu^+ , Zn^{2+} etc.), moleculele și ionii complecși care conțin un număr par de electroni cuplați. Diamagnetismul nu variază cu temperatura, spre deosebire de paramagnetism care scade cu creșterea temperaturii.

Cînd electronii unei substanțe formează cîmpuri magnetice neînchise, substanța respectivă este paramagnetică. În grupul substanțelor paramagnetice intră metalele alcaline, Al, Mn, Pd, Pt, O_2 , O_3 , ionii complecși cu număr impar de electroni, ca de exemplu, ionul hexacianoferrat (III), $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ care are 35 de electroni. Metalele paramagnetice devin diamagnetice sub formă de ioni.

Cînd cîmpurile magnetice neînchise ale unei substanțe se închid prin intermediul unui cîmp magnetic exterior, substanța respectivă este feromagnetică. În categoria substanțelor feromagnetice intră: Fe, Co, Ni, Gd și alte lantanide (Sm, Ce etc.), aliaje de Co, Cu, Sm sau Ce, precum și aliajul lui Heusler (MnAlCu_{12}) în care nu intră nici un element feromagnetic.

Momentul magnetic, J , produs într-un cm^3 de substanță situată într-un cîmp magnetic, este proporțional cu intensitatea H a cîmpului, cînd intensitatea respectivă este relativ mică:

$$J = \chi_{\text{vol}} H. \quad (125)$$

Cînd însă intensitatea H a cîmpului magnetic este mare, momentul magnetic al substanțelor para- și feromagnetice tinde către o valoare limită, numîndu-se *saturație magnetică*. *Momentul magnetic numit și magnetizare reprezintă suma vectorială a tuturor momentelor magnetice ale atomilor, ionilor sau moleculelor dintr-un cm^3 de substanță*, iar constanta de proporționalitate, χ_{vol} , se numește *susceptibilitate magnetică de volum* și caracterizează fiecare substanță în parte.

Raportîndu-se susceptibilitatea magnetică de volum a unei substanțe la densitatea acesteia, se obține *susceptibilitatea magnetică specifică*, χ_m :

$$\chi_{\text{vol}}/d = \chi_m, \quad (126)$$

iar produsul $\chi_m M$, în care M este masa moleculară a substanței, se numește *susceptibilitate magnetică moleculară*.

Susceptibilitatea moleculară, χ_{mol} a unei substanțe paramagnetice este dată de relația :

$$\chi_{mol} = \chi_{dia} + \chi_{para}, \quad (127)$$

în care χ_{dia} este *negativă* și *mică*, iar χ_{para} este *pozitivă* și *mare*.

Susceptibilitatea paramagnetică este invers proporțională cu temperatura absolută :

$$\chi_{para} = \frac{C}{T}, \quad (128)$$

în care C este constanta lui Curie a cărei valoare este :

$$C = \frac{N\mu^2}{3k}, \quad (129)$$

în care N este numărul lui Avogadro ; μ — momentul paramagnetic al atomilor, ionilor sau moleculelor care intră în alcătuirea substanței, iar k — constanta lui Boltzmann. Prin urmare, susceptibilitatea paramagnetică este dată de relația :

$$\chi_{para} = \frac{N\mu^2}{3kT}, \quad (130)$$

de unde

$$\mu = \sqrt{3k/N} \cdot \sqrt{\chi_{para} T}, \quad (131)$$

sau făcându-se înlocuirile cu valorile numerice :

$$\mu = 2,84 \sqrt{\chi_{para} T}. \quad (132)$$

La substanțele feromagnetice saturația magnetică se stabilește într-un cîmp magnetic chiar în cazul unei intensități relativ mici. De aceea susceptibilitatea magnetică a acestor substanțe nu este o constantă, ci este invers proporțională cu intensitatea H a cîmpului magnetic. Astfel, însemnîndu-se cu J_∞ momentul magnetic constant, se poate scrie :

$$\chi = \frac{J_\infty}{H} = \frac{const.}{H}. \quad (133)$$

Susceptibilitatea substanțelor feromagnetice scade cu temperatura, ca și susceptibilitatea paramagnetică, însă în timp ce în cazul substanțelor paramagnetice susceptibilitatea scade continuu cu creșterea temperaturii,

la substanțele feromagnetice se produce o scădere bruscă în punctul *Curie* (fig. 42, b). Deasupra acestui punct substanțele feromagnetice devin paramagnetice și redevin feromagnetice dedesubtul acestuia. De aceea multe materiale feromagnetice situate într-un câmp magnetic sub punctul *Curie*, își mențin magnetizarea și după înlăturarea câmpului, adică devin *magneți permanenți*. Prin încălzirea lor deasupra punctului *Curie*, magnetii permanenți se demagnetizează. După răcire aceștia pot fi remagnetizați sub acțiunea unui câmp magnetic. Punctul *Curie* este 769° la Fe, 1120° la Co, 360° la Ni și 16° la Gd.

Antiferomagnetismul se aseamănă cu feromagnetismul, deoarece întocmai după cum substanțele feromagnetice devin paramagnetice deasupra

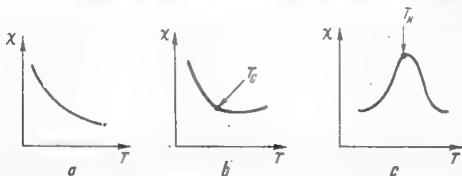


Fig. 42. Variația susceptibilității magnetice în funcție de temperatură :

a - substanțe paramagnetice; b - substanțe feromagnetice; c - substanțe antiferomagnetice; T_C - punctul *Curie*; T_N - punctul *Néel*.

punctului *Curie*, tot astfel și substanțele antiferomagnetice devin paramagnetice deasupra punctului *Néel* (fig. 42, c). Substanțele antiferomagnetice (Cr, MnF_2 , FeS, Fe_3O_4 și *feritele*, adică acei compuși de forma $\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}_2\text{O}_4$, în care M^{II} este Ni, Mn, Co sau Cu, se deosebesc radical de cele feromagnetice, deoarece susceptibilitatea lor magnetică crește cu temperatura sub punctul *Néel*, în timp ce susceptibilitatea magnetică a substanțelor feromagnetice scade brusc în punctul *Curie*. În categoria feritelor utilizate la confecționarea benzilor de magnetofon și a memoriei magnetice a mașinilor electronice de calcul intră și Fe_3O_4 a cărui formulă adevărată este $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})_2(\text{O}^{2-})_4$.

4.1.3.5. Proprietăți neperiodice

Conform celor amintite mai înainte în grupul acestor proprietăți intră numărul atomic Z , masa atomică A și spectrele de raze X .

Numerele atomice variază neperiodic, crescând cu cîte o unitate de la H la elementul transuranian numit *hahnium* cu $Z=105$, obținut în 1950 de fizicianul atomist american Albert Ghiorso și colaboratorii săi în Laboratorul Lawrence al Universității Berkeley din S. U. A., cu prilejul bombardării transuranianului numit californiu cu nuclee atomice de azot. În 1971 a fost semnalat un nou transuranian cu $Z=112$, care ar fi omologul superior al mercurului, adică EkaHg, dar al cărui nume n-a fost definitivat încă. În 1974 a fost descoperit și transuranianul cu numărul atomic $Z=106$.

Spectrele de raze X ale elementelor cu $Z > 10$, conform legii lui H. G. J. Moseley, depinzind numai de numerele lor atomice, după cum se poate constata din relația (59), variază tot neperiodic ca și numerele atomice respective.

4.1.3.6. Însemnătatea sistemului periodic pentru dezvoltarea chimiei

Sistemul periodic are o mare însemnătate, deoarece a contribuit atât la înțelegerea metodei dialectice materialiste cât și la dezvoltarea chimiei. Sistemul periodic oglindește legile materialismului dialectic: legea *trecerii cantității în calitate, a unității și luptei contrariilor* și cea a *negării negației*, pe care D. I. Mendeleev nu le cunoscuse la data întocmirii sistemului său.

Legea trecerii cantității în calitate se manifestă în perioade la trecerea de la un element la altul. Când numărul atomic crește cu o unitate, are loc saltul calitativ de la un element la altul. De exemplu, în perioada 2 care începe cu Li și se termină cu Ne, caracterul metalic scade treptat de la un element la altul în favoarea celui nemetalic, până la F care are caracterul nemetalic cel mai pronunțat dintre toate elementele perioadei deci și dintre toate elementele sistemului. Trecerea de la F la Na din perioada 3 se face prin intermediul gazului monoatomic numit Ne. Deși Li și Na fac parte din grupa Ia, atomul de Na, având un nivel superior de organizare, are un strat electronic mai mult decât atomul de Li.

Legea unității și luptei contrariilor este oglindită de orice atom prin unitatea și lupta celor două contrarii care se condiționează și se exclud reciproc: sarcina electrică pozitivă nucleară și cea negativă a învelișului electronic. Această lege este reflectată și de perioadele sistemului cu excepția primei și ultimei perioade. Astfel, perioadele 2, 3, 4, 5 și 6 încep cu metalele alcaline Li, Na, K, Rb și respectiv Cs, terminându-se cu gazele monoatomice Ne, Ar, Kr, Xe și respectiv Rn. Caracterul contradictoriu al elementelor din aceeași perioadă se manifestă și în proprietățile contradictorii ale oxizilor și hidroxizilor lor. De exemplu, caracterul bazic al oxizilor elementelor din perioada 3 scade în favoarea celui acid de la stînga spre dreapta: $\text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{MgO} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{SiO}_2 \rightarrow \text{P}_4\text{O}_{10} \rightarrow \text{SO}_3 \rightarrow \text{Cl}_2\text{O}_7$, iar caracterul bazic al hidroxizilor scade în același sens: $\text{NaOH} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SiO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HClO}_4$. H_2O , în favoarea celui acid.

Legea negării negației este reflectată în fiecare perioadă, proprietățile metalice fiind negate de la stînga spre dreapta de cele nemetalice și de jos în sus în grupele principale (a). De exemplu, gazele monoatomice Ne, Ar, Kr, Xe și Rn neagă proprietățile nemetalice ale halogenilor F, Cl, Br, I și At situați în sistemul periodic înaintea lor, reprezentînd negațiile acestora. Metalele alcaline Na, K, Rb, Cs și Fr negînd proprietățile gazelor monoatomice dinaintea lor, reprezintă negațiile acestora, adică negațiile negațiilor.

Cu ajutorul sistemului său periodic D. I. Mendeleev a prevăzut existența unor elemente noi, necunoscute la data cînd și-a întocmit sistemul și a făcut unele corecțiuni fundamentale privind valența și masa atomică a unor elemente.

STRUCTURA MOLECULELOR

O moleculă este partea cea mai mică dintr-o substanță care există în stare liberă, dispersată fie într-un gaz, fie într-un solvent nepolar.

După numărul atomilor componenți moleculele sînt: *diatomice* (H_2 , N_2 , O_2 , Cl_2 , HCl , CO etc.), *triatomice*, (O_3 , H_2O , H_2S , CO_2 , CS_2 , COS etc.), *tetraatomice* (P_4 , NH_3 , AsH_3 , SbH_3 , SO_3 , CrO_3 etc.), *pentaatomice* (CH_4 , CCl_4 , SiF_4 , $SiCl_4$, N_2O_5 etc.) ș.a.m.d.

Cînd numărul atomilor din molecule este foarte mare, incomparabil mai mare decît în cazurile exemplificate mai sus, moleculele respective se numesc *macromolecule*. Din categoria substanțelor macromoleculare fac parte, de exemplu: P roșu, P violet și P negru, a căror formulă este P_x , precum și amidonul și celuloza, reprezentate prin formula $(C_6H_{10}O_5)_n$, în care indicele de *polimerizare* x și respectiv indicele de *policondensare* n au valori necunoscute încă.

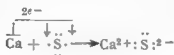
5.1. LEGĂTURI CHIMICE

Între atomii din molecule se manifestă ceea ce numim *legături chimice*. După energia lor exprimată în kcal/mol legăturile chimice sînt de trei feluri: *puternice*, *slabe* și *foarte slabe*.

Din grupul legăturilor chimice puternice fac parte legăturile *ionice* și cele *covalente*, a căror energie este de 20–200 kcal/mol. În categoria legăturilor chimice slabe sînt incluse legăturile de hidrogen, a căror energie este de 2–8 kcal/mol, iar din grupul legăturilor chimice foarte slabe fac parte legăturile prin forțe *van der Waals*, a căror energie este de 0,02–2 kcal/mol.

5.1.1. LEGĂTURA IONICĂ

Această legătură chimică este, de fapt, o atracție electrostatică, exercitată între ioni încărcăți cu sarcini electrice opuse, și de aceea se mai numește *electrovalență*. De exemplu, formarea fluorurii de sodiu, a oxidului de potasiu și a sulfurii de calciu are loc prin transfer de electroni de la atomii de metale la cei de nemetale:



Sărurile în marea lor majoritate, precum și oxizii și bazele metalelor din grupe Ia și IIa sînt *compuși ionici*. Astfel de compuși sînt cristalizați, se topesc și fierb la temperaturi relativ ridicate, datorită atracțiilor electrostatice puternice care se manifestă între ionii cristalelor respective. Cristalele ionice deși sînt *dielectrice*, adică rele conducătoare de curent electric, totuși în stare topită sau în stare dizolvată sînt bune conducătoare prin intermediul ionilor eliberați din cristale în cursul acestor fenomene fizice. De aceea compușii ionici se mai numesc *electroliti*. Pe cale spectrală s-a dovedit că acești compuși sînt formați chiar în stare gazoasă din perechi de ioni încărcăți cu sarcini electrice opuse și nu din molecule. Existența ionilor în cristalele ionice a fost dovedită de P. Debye cu ajutorul razelor X.

În teoria electronică a legăturii ionice, elaborată în 1916 în mod independent de W. Kossel și G. N. Lewis, se susține că în alcătuirea compușilor ionici intră ioni monoatomici încărcăți cu sarcini electrice opuse care se atrag reciproc.

5.1.2. LEGĂTURA COVALENTĂ

Teoria electronică a legăturii covalente, elaborată de G. N. Lewis în 1916, a fost dezvoltată de I. Langmuir în 1919 și de G. N. Lewis în 1923. Teoria mecanic-cuantică a legăturii covalente, elaborată de W. Heitler și E. London în 1927, a fost dezvoltată în anii 1929—1931 pe de o parte de L. Pauling și J. C. Slater și pe de altă parte de F. Hund, E. Hückel și R. S. Mulliken.

Potrivit teoriei electronice a legăturii covalente, o moleculă de dihidrogen, H_2 , de exemplu, ia naștere din doi atomi ai căror electroni au spin opus ($\uparrow\downarrow$). Fiecare dintre atomii respectivi își pune în comun cei doi electroni cu spin opus, formîndu-se astfel dubletul heliului:

Molecula de dihidrogen rezultă și din interacțiunea unei molecule-ion H_2^+ cu un electron. Molecula-ion H_2^+ (fig. 43) ia naștere, la rîndul ei, cînd un proton liber se apropie de un atom de H la o distanță

mai mică decît diametrul orbitei electronice. Electronul atomului de H, fiind atras cu aceeași forță de amîbii protoni, descrie în jurul lor o traiectorie *bilobată*, numită *lemniscată*, care este asemănătoare oricărui orbital din substratul $2p$.

Formarea unei molecule de dihidrogen în cursul interacțiunii unei molecule-ion H_2^+ cu un electron este reprezentată în figura 44.

Molecula de dihidrogen este alcătuită din doi protoni și doi electroni și nu din doi atomi de H, deoarece în cursul interacțiunii atomii își pierd individualitatea prin hibridizarea orbitalilor lor. Deoarece între



atomii liberi și moleculele formate nu se constată existența vreunor stări intermediare, s-a conchis că proprietățile atomilor care interacționează se schimbă prin salt, adică în mod brusc.

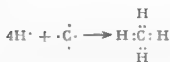
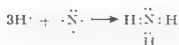
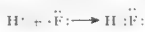


Fig. 43. Reprezentarea schematică a moleculei-ion H_2^+ .



Fig. 44. Formarea moleculei H_2 într-o moleculă-ion de $H (H_2^+)$ și un electron.

Legături covalente există și în cazul moleculelor care sînt alcătuite din două grupări identice ca, de exemplu, $HO-OH$, CH_3-CH_3 , $C_2H_5-C_2H_5$, precum și între atomi de diferite nemetale. Formarea moleculelor de acid fluorhidric, apă, amoniac și metan se reprezintă astfel :



Legăturile covalente se reprezintă de obicei prin linii de valență : $H-H$, $Cl-Cl$, $H-O-H$, $CH_2=CH_2$, $:N\equiv N:$, $HC\equiv CH$ etc.

Oxygenul molecular (dioxigenul) fiind paramagnetic, atomii din moleculele acestuia sînt uniți printr-o legătură covalentă simplă, avînd doi electroni necuplați :



și nu printr-o legătură dublă, cu toți electronii din moleculă cuplați



cum era considerat în trecut, cînd dioxigenul ar fi trebuit să fie diamagnetic.

Linus Pauling susține că cei 12 electroni din molecula de dioxigen sînt distribuiți și astfel :



adică atomii din molecula acestui element ar fi uniți printr-o legătură covalentă simplă și două legături trielectronice.

Legăturile covalente sînt rigide și orientate în spațiu. Datorită rigidității acestor legături distanțele interatomice nu se schimbă la trecerea substanțelor respective dintr-o stare de agregare în alta.

5.1.2.1. Regula covalenței maxime

Această regulă a fost formulată de N. V. Sidgwick și se enunță astfel: *hidrogenul formează o legătură covalentă; elementele din perioada 2 formează cel mult patru legături covalente; elementele din perioada 3 și din perioada 4 pînă la brom formează cel mult șase legături covalente, iar celelalte elemente cu numere atomice superioare formează cel mult opt legături covalente*. Drept urmare, regula octetului se aplică în mod riguros numai elementelor din perioada 2, numărul maxim de electroni în stratul L al atomilor de B, C, N și O fiind 8. De aceea formula clorurii de amoniu, de exemplu, nu trebuie scrisă ca în trecut:



în care azotul era considerat pentacovalent. Atomul de N fiind tetracovalent și avînd și o valență ionică pozitivă, formula acestei sări trebuie scrisă numai astfel:



5.1.2.2. Orbitali moleculari

Cînd doi atomi de H, A și B, sînt depărtați între ei, funcțiile lor de undă ψ_A și ψ_B își mențin individualitatea. Dacă însă atomii respectivi se apropie unul de altul pînă la distanță anumită, protonul atomului A atrage și electronul atomului B, iar protonul atomului B atrage și electronul atomului A. Datorită celor două atracții reciproce orbitalii atomici

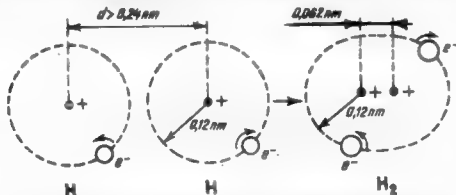


Fig. 45. Reprezentarea grafică a întrepătrunderii atomilor de H în molecula H_2 .

se întrepătrund și, în locul funcțiilor de undă ψ_A și ψ_B , ia naștere orbitalul molecular ψ_{AB} . În timp ce în fiecare orbital există un proton și un electron, în orbitalul molecular se află doi protoni și doi electroni cu spin opus. Diametrul moleculei de dihidrogen, de exemplu, este mai mic decît suma diametrelor atomilor liberi. În figura 45 sînt reprezentați doi atomi de H,

a căror distanță dintre protoni $d > 0,24$ nm și o moleculă de dihidrogen în care distanța dintre protonii atomilor combinați este numai de $0,062$ nm, ceea ce scoate în evidență întrepătrunderea atomilor respectivi. Energia orbitalului molecular este mai mică decât suma energiilor orbitalilor atomici în stare liberă și de aceea stabilitatea moleculei de dihidrogen este mai mare decât cea a fiecăruia dintre atomii din care este alcătuită.

Orbitalul unei molecule diatomice AB este dat de relația :

$$\psi_{AB} = c_A \psi_A + c_B \psi_B \quad (134)$$

în care c_A și c_B sunt *parametri variabili*, datorită cărora energia funcției ψ_{AB} se menține la o valoare minimă. Altfel spus orbitalul molecular ψ_{AB}

este reprezentat de *combinația liniară a orbitalilor atomici*, L.C.A.O., în care literele respective sunt inițialele cuvintelor englezești : *Linear Combination of Atomic Orbitals*.

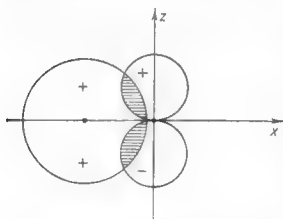


Fig. 46. Întrepătrunderea orbitalilor $2s$ și $2p_z$.

Întrepătrunderea orbitalilor $2s$ și $2p$ este nulă, deoarece întrepătrunderile reprezentate prin părțile hașurate, fiind egale și de semn contrar, se anulează.

Cînd molecula este alcătuită din doi orbitali atomici identici : $c_A^2 = c_B^2$ sau $c_A = \pm c_B$. Cînd $c_A = 1$, $c_B = \pm 1$, din cei doi orbitali atomici ψ_A și ψ_B rezultă doi orbitali moleculari ψ_I și ψ_{II} :

$$\psi_I = \psi_A + \psi_B; \quad (135)$$

$$\psi_{II} = \psi_A - \psi_B \quad (136)$$

În primul caz, reflectat de relația (135), orbitalii atomici ψ_A și ψ_B se atrag, orbitalul molecular ψ_I numindu-se de *legătură*, iar în ultimul caz, oglindit de relația (136), orbitalii atomici ψ_A și ψ_B se resping, iar orbitalul molecular ψ_{II} se numește de *antilegătură*.

În figura 47 este reprezentată variația energiei potențiale a unei molecule, de dihidrogen în funcție de distanța internucleară. Curba inferioară σ_I reprezintă starea de *legătură* și curba superioară σ_{II} starea de *antilegătură*. Curba σ_I are un *minim*, în care distanța internucleară este minimă ($0,074$ nm), fiind corespunzătoare moleculei în stare fundamentală. Cînd distanța internucleară seade, energia moleculei de dihidrogen crește, ramura curbei σ_I fiind aproape paralelă cu axa y -lor. Dacă distanța internucleară crește, energia moleculei respective se mărește, de asemenea. În figura 48 sint reprezentați orbitalul de legătură și cel de antilegătură.

Orbitalii σ sînt acei orbitali moleculari, simetrici față de axa x -ilor, rezultați prin întrepătrunderea a doi orbitali s sau a doi orbitali p , iar orbitalii π sînt acei orbitali moleculari, nesimetrici față de axa x -ilor, rezultați prin întrepătrunderea a doi orbitali p .

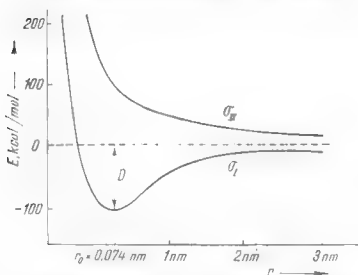


Fig. 47. Reprezentarea variației energiei potențiale a moleculei H_2 în funcție de distanța internucleară: σ_g — curba stării de legătură; σ_u — curba stării de antilegătură; D — energie de disociere.

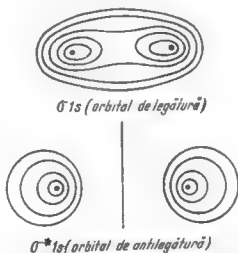


Fig. 48. Reprezentarea orbitalului de legătură și a celui de antilegătură din molecula H_2 . Curbele reprezintă secțiuni prin suprafețe de densitate electronică ψ^2 constantă din jurul nucleelor atomice.

5.1.2.3. Hibridizare

Cînd se formează o legătură covalentă între doi atomi de hidrogen A și B, electronul I al atomului A nu se mai deosebește de electronul II al atomului B, adică are loc așa-zisa „degenerare prin schimb”. Acest fapt se reprezintă cu ajutorul structurilor canonice numite și structuri de valență sau structuri limită: $A^I B^{II}$ și $A^{II} B^I$. Molecula rezultată are o structură hibridă, adică intermediară între cele două structuri limită, cărora le corespund funcțiile ψ_1 și ψ_2 :

$$\psi_1 = \psi_A^I \psi_B^{II} \quad (137)$$

$$\psi_2 = \psi_A^{II} \psi_B^I. \quad (138)$$

Funcția ψ_0 a moleculei reale este dată de relația:

$$\psi_0 = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2. \quad (139)$$

Molecula de dihidrogen are două stări electronice: o stare de legătură, săracă în energie, și o stare de antilegătură, bogată în energie.

În 3.6 s-a amintit că la atomul de C în stare excitată un electron din orbitalul $2s$ trece într-un orbital $2p$, astfel încît în stratul electronic L există patru electroni necuplați (cf. fig. 27).

În această stare atomul de C are în stratul L un singur electron de valență în orbitalul $2s$ și trei electroni de valență, situați în orbitalii $2p_x$, $2p_y$ și $2p_z$ din substratul $2p$ care sînt echivalenți între ei și sînt îndreptați

tați de-a lungul celor trei axe de coordonate dreptunghiulare. Prin hibridizarea orbitalului $2s$ cu cei trei orbitali $2p$ se formează patru orbitali hibridizați identici, cu energie egală.

În figura 49 este reprezentat un orbital hibridizat sp^3 și în figura 50 sint reprezentați cei patru orbitali hibridizați sp^3 (a), orientați spre vîrfurile unui tetraedru regulat (b). De aceea între orbitalii respectivi există

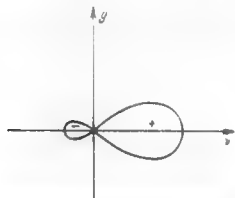


Fig. 49. Representarea schematică a unui orbital hibridizat sp^3 .

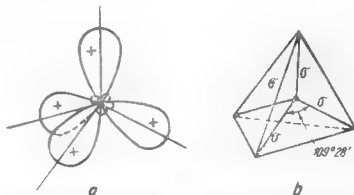


Fig. 50. Orientarea tetraedrică a orbitalilor hibridizați sp^3 .

unghiuri egale de $109^\circ28'$, orbitalii amintiți fiind uniți între ei prin legături σ , a căror simetrie de rotație este perfectă. Cele patru unghiuri fiind egale, hibridizarea sp^3 se numește *tetragonală*. Acest tip de hibridizare caracterizează compușii elementelor din perioada 2 ca, de exemplu, compușii saturați ai carbonului, ionul de borohidru $ră$, BH_4^- , ionul de amoniu, NH_4^+ etc.

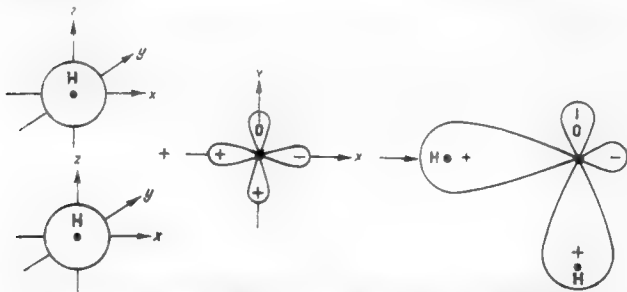


Fig. 51. Representarea schematică a întrepătrunderii orbitalilor $1s$ ai celor doi atomi de H cu orbitalii $2p_x$ și $2p_y$ ai atomului de O în molecula H_2O .

La moleculele apei și amoniacului, cu două perechi și respectiv o pereche de electroni neparticipanți și cu unghiuri de valență ($104,5^\circ$, respectiv 108°), apropiate de $109^\circ28'$, legăturile $O-H$ și $N-H$ sint puternic hibridizate.

În figura 51 este reprezentată întrepătrunderea orbitalilor $1s$ ai celor doi atomi de H cu orbitalii $2p_x$ și $2p_y$ ai atomului de O .

În figura 52 este reprezentată întrepătrunderea orbitalilor $1s$ ai celor trei atomi de H cu orbitalii $2p_x$, $2p_y$ și $2p_z$ ai atomului de N în molecula amoniacului.

Cînd borul reacționează la cald cu clorul pentru formarea triclorurii de bor BCl_3 , în atomul de B ($1s^2$) ($2s^2$) ($2p^1$) un electron al orbitalului $2s$ este promovat într-un orbital al substratului $2p$ (fig. 53, a), formîndu-se

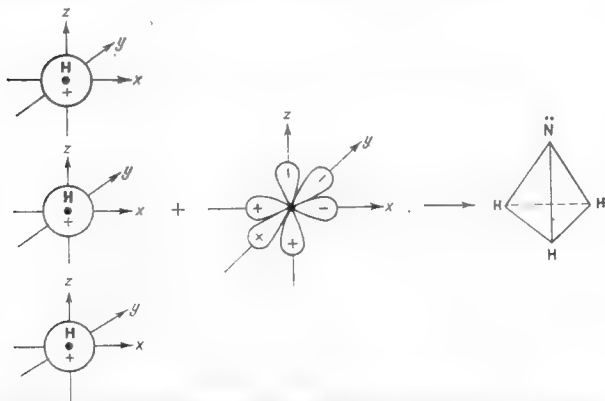


Fig. 52. Reprezentarea întrepătrunderii orbitalilor $1s$ ai celor trei atomi de H cu orbitalii $2p_x$, $2p_y$ și $2p_z$ ai atomului de N în molecula NH_3 .

trei orbitali hibridizați sp^2 (fig. 53, b), dintre care unul este orbitalul $2s$, iar ceilalți sînt orbitalii $2p_x$ și $2p_y$. Hibridizarea sp^2 se mai numește și *trigonală*, deoarece între cei trei orbitali hibridizați există unghiuri egale de 120° . În figura 54 sînt reprezentați cei trei orbitali σ hibridizați și orbitalul $2p_z$ nehibridizat și perpendicular pe planul celor dintii.

Radicalii liberi ca, de exemplu, radicalul metil, $\cdot\text{CH}_3$, manifestă, de asemenea, hibridizare trigonală. În figura 55 este reprezentat radicalul metil în care electronul său necuplat există în orbitalul $2p_z$.

Hibridizarea trigonală se manifestă și la atomii uniți între ei printr-o legătură dublă ca, de exemplu, în molecula de etilenă. Legătura dublă ia naștere între doi atomi de C care manifestă hibridizare sp^2 . Cînd distanța dintre cei doi atomi de C este mai mare decît cea din molecula etilenei, electronii sînt repartizați ca în figura 56, a.

Cînd însă distanța dintre cei doi atomi de C corespunde celei din molecula de etilenă, cei doi orbitali $2p_z$ se întrepătrund, luînd naștere doi orbitali moleculari comuni ambilor atomi: un orbital de legătură a cărui

energie este joasă, reprezentat în figura 56, *b* și un orbital de antilegătură, a cărei energie este înaltă, care însă nu este reprezentat în figura amintită mai sus, pentru a-i menține claritatea.

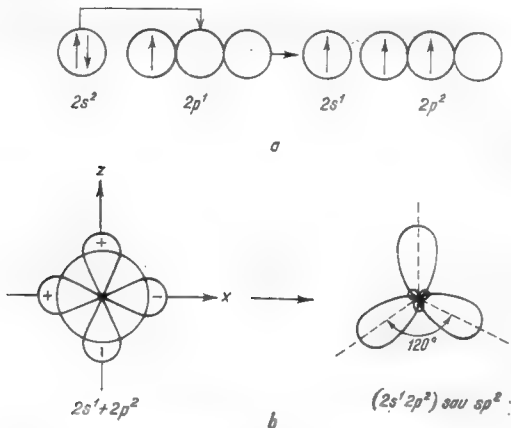


Fig. 53. Hibridizarea sp^2 (trigonală) la compuşii borului:

a - promovarea unui electron din orbitalul $2s$ al atomului de B într-un orbital al substratului $2p$; *b* - co-planaritatea celor trei orbitali hibridizați sp^2 și unghiul de 120° dintre ei.

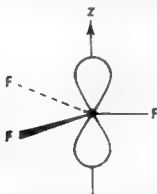


Fig. 54. Cei trei orbitali σ și orbitalul $2p_z$ nehibridizat și perpendicular pe planul celor trei orbitali hibridizați în molecula de BF_3 .

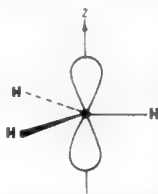


Fig. 55. Cei trei orbitali σ hibridizați din radicalul $\cdot CH_2$ și orbitalul $2p_z$ în care există un electron necuplat.

În figura 57 este reprezentată perpendicularitatea planului orbitalului molecular π pe planul celor cinci legături σ din molecula etilenei. Deosebirea dintre legătura π și cele cinci legături σ se datorește și energiei legăturilor chimice. Astfel, în timp ce energia legăturii simple este de 81 kcal/

mol, energia legăturii duble este de 146 kcal/mol. Aceasta înseamnă că energia legăturii π este egală cu diferența (146 kcal/mol – 81 kcal/mol), ceea ce reprezintă 65 kcal/mol. Astfel se explică marea mobilitate a electronilor π față de electronii σ .

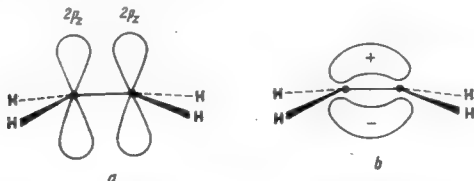


Fig. 56. Reprezentarea schematică a hibridizării trigonale la etilenă :
a - întrepătrunderea celor doi orbitali $2p_z$ deasupra și dedesubtul planului moleculei; b - formarea legăturii π .

Hibridizarea sp (digonală) ia naștere la formarea legăturii triple, în care distanța dintre atomi este mai mică decît în cazul legăturii duble : $-\text{C}=\text{C}-$ (0,120 nm); $>\text{C}=\text{C}<$ (0,133 nm) și $\text{>C}-\text{C}<$ (0,154 nm). În cazul legăturii triple valențele formează între ele unghiuri de 180° , molecula fiind liniară, iar reactivitatea sa chimică este mai mare decît în cazul legăturii duble.

În figura 58, *a* este reprezentată promovarea unui electron din orbitalul $2s$ într-un orbital al substratului $2p$, iar în figura 58, *b* și figura 58, *c* este reprezentată hibridizarea digonală.

În figura 59 sînt reprezentați orbitalii hibridizați sp ai celor doi atomi de C în starea care precede formarea legăturii triple.

În figura 60 este reprezentată perpendicularitatea planelor celor două legături π din molecula acetilenei.

5.1.2.3.1. Energie de legătură. *Energia necesară ruperii legăturilor dintre*

atomii din care este alcătuită orice moleculă se numește energie de legătură. Această energie se măsoară pe cale termochimică sau pe cale spectroscopică și se exprimă în kcal/mol. Energia de legătură a moleculei de apă fiind în cifre rotunjite de 222 kcal/mol, energia legăturii O—H este de 111 kcal/mol, fiind de două ori mai mică decît cea precedentă, ținîndu-se seama de faptul că legăturile O—H din molecula apei sînt egale

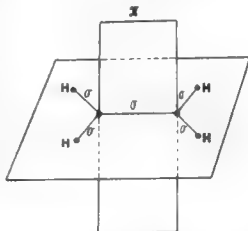


Fig. 57. Planul orbitalului molecular π , perpendicular pe planul celor cinci legături σ din molecula etilenei.

între ele. Tabela 15 cuprinde valorile energiilor unor legături simple exprimate în kcal/mol.

5.1.2.3.2. **Legături nepolare și legături polare.** O moleculă este nepolară când are un singur centru de greutate atât pentru sarcinile electrice pozitive cât și pentru cele electrice negative. De exemplu, moleculele H_2 , O_2 , N_2 , F_2 ,

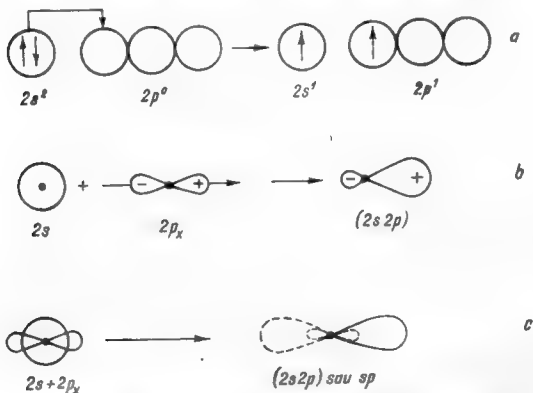


Fig. 58. Hibridizare sp :

a — promovarea unui electron din orbitalul $2s$ în orbitalul $2p$ al substratului $2p$, b și c — hibridizarea sp (digonală).

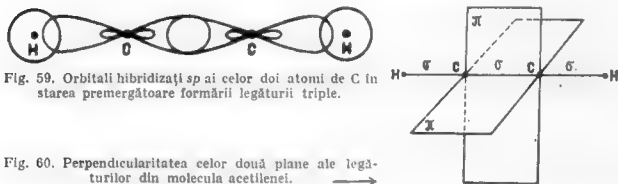


Fig. 59. Orbitali hibridizați sp ai celor doi atomi de C în starea premergătoare formării legăturii triple.

Fig. 60. Perpendicularitatea celor două plane ale legăturilor din molecula acetilenei.

Cl_2 , Br_2 și I_2 sînt nepolare, deoarece sînt alcătuite fiecare în parte din cîte doi atomi identici, astfel încît electronii legăturii covalente sînt atrași deopotrivă de ambele nuclee atomice ale moleculelor exemplificate mai sus.

Momentul electric, numit și moment de dipol sau dipolmoment, se reprezintă prin litera μ și este produsul ed :

$$\mu = ed, \quad (140)$$

în care e este sarcina electrică elementară și d distanța dintre centrul de greutate al sarcinilor electrice pozitive și cel al sarcinilor electrice negative.

Unitatea de măsură a momentului de dipol se numește *debye*, se reprezintă prin litera D și este egală cu 10^{-10} franklini $\cdot 10^{-8}$ cm = 10^{-10} franklini \cdot cm. Această unitate a fost numită astfel în onoarea fizicianului

Tabela 15

Energiile unor legături chimice simple exprimate în kcal/mol

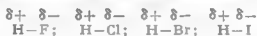
Legătura	Energia de legătură, în kcal/mol	Legătura	Energia de legătură, în kcal/mol
O—H	111	Si—H	70,4
H—H	104,2	C—S	62
H—Cl	103,2	Cl—Cl	58
C—H	99	S—S	51
N—H	93,4	Si—Si	42,2
Si—O	88,2	N—N	38,4
C—C	83,1	O—O	33,2

olandez Peter Debye care a creat noțiunea de moment electric. Pentru lucrările sale privind electroliții tari și cercetarea cristalelor cu ajutorul razelor X i s-a acordat premiul Nobel pentru fizică în 1936.

Deoarece în moleculele nepolare distanța d dintre centrul sarcinilor electrice pozitive și cel al sarcinilor electrice negative este nulă ($d = 0$) momentul lor de dipol este nul ($\mu = 0$).

O moleculă este polară când are un centru de greutate al sarcinilor electrice pozitive și un centru de greutate al sarcinilor electrice negative, distanța d dintre centre fiind mai mare decât zero ($d > 0$). La moleculele polare valorile momentelor de dipol sînt pozitive ($\mu > 0$). În cazul moleculelor polare diatomice (HF, HCl, HBr, HI etc.) electronii legăturii covalente sînt atrași mai mult de nucleul atomic al elementului electronegativ care are mai multe sarcini electrice pozitive decît nucleul atomic al hidrogenului care are numai una.

Atomii dintr-o moleculă polară au sarcini electrice fracționare care sînt mai mici decît sarcina electrică elementară. Astfel de sarcini se reprezintă în formule deasupra simbolurilor chimice prin $\delta +$ și $\delta -$. De exemplu, în cazul hidracizilor halogenilor sarcinile respective se reprezintă astfel :



Existența momentului de dipol se datorește tocmai acestor sarcini electrice fracționare. Momentul de dipol fiind un vector se reprezintă

printr-o săgeată, îndreptată de la polul (+) la polul (-) al moleculei polare :



Faptul că sarcinile electrice fracționare sînt mai mici decît sarcina electrică elementară s-a demonstrat prin măsurarea cu ajutorul spectrului în infraroșu a distanței interatomice (0,127 nm) în molecula polară de HCl. Presupunîndu-se că molecula de HCl gazos ar fi alcătuită din ioni, momentul său de dipol ar trebui să fie $4,8 \cdot 10^{-10}$ franklini $\cdot 1,27 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 6,096 \cdot 10^{-18}$ franklini $\cdot \text{cm} = 6,096 \text{ D}$ în loc de 1,08 D, adică de aproape șase ori mai mare decît este de fapt. Prin extindere se poate afirma că atomii din moleculele polare sînt uniți prin legături covalente polarizate.

Momentul electric al unei molecule poliatomice este suma vectorială, adică rezultanta tuturor momentelor electrice ale legăturilor sale covalente. De exemplu, momentul electric al moleculei de apă este egal cu suma vectorială (1,84 D) a momentelor electrice (1,51 D) ale celor două legături O—H (fig. 61).

Momentul electric al unei molecule este determinat și de simetria acesteia. De exemplu, momentele electrice ale moleculelor de CO_2 , CS_2 , HgCl_2 , HgBr_2 , HgI_2 etc. sînt nule, deoarece moleculele respective fiind liniare, momentele electrice ale legăturilor covalente polarizate $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{S}$, $\text{Hg}-\text{Cl}$, $\text{Hg}-\text{Br}$, $\text{Hg}-\text{I}$ etc. se anulează.

Molecule ca, de exemplu, cele ale apei, ozonului, dioxidului de sulf și amoniacului, au momente electrice pozitive ($\mu > 0$), ceea ce confirmă forma lor angulară (H_2O , O_3 și SO_2) sau piramidală (NH_3) (fig. 62).

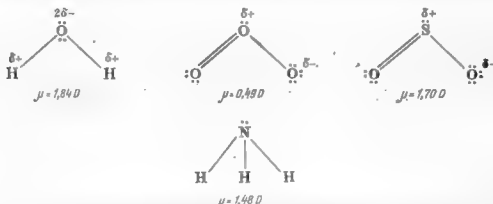


Fig. 62. Reprezentarea schematică a moleculelor polare ale apei, ozonului, dioxidului de sulf și amoniacului.

Molecula amoniacului are $\mu = 1,48 \text{ D}$, deoarece are forma unei piramide turtite cu înălțimea de 0,038 nm și unghiuri de valență de 107° .

Electronegativitatea micșorîndu-se în grupele principale ale sistemului periodic de sus în jos, momentul electric al combinațiilor chimice ale elementelor respective descrește în același sens (tab. 16).

Moleculele polare, avînd sarcini electrice fracționare, își exercită influența asupra ionilor și mai puțin asupra altor molecule polare. În cursul fenomenului numit solvatare moleculele solvenților polari se polarizează în jurul ionilor, stabilindu-se astfel *legături ioni-dipoli* ca, de exemplu, legăturile dintre ionii Na^+ sau ionii Cl^- și moleculele apei: $\text{Na}^+ \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ și $\text{Cl}^- \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Proprietățile magnetice ale ionilor, moleculelor, atomilor și radicalilor liberi se datoresc numărului par sau impar al electronilor din stratul lor electronic exterior. Astfel, ionii elementelor din grupele principale ale sistemului periodic (Na^+ , Mg^{2+} , O^{2-} , Cl^+ etc.) avînd un octet electronic în stratul lor exterior, sînt diamagnetici; moleculele nepolare ale dihidrogenului, diazotului, diclorului, dioxidului de carbon și moleculele polare ale acidului clorhidric, dioxidului de sulf și ale hidrogenului fosforat gazos, precum și moleculele unui mare număr de compuși organici sînt, de asemenea, diamagnetice; atomii liberi ai elementelor care au un electron necuplat în stratul exterior ca, de exemplu, atomii de H, Cl și Br, precum și radicalii liberi care au un orbital ocupat de un electron necuplat, sînt paramagnetici.

Tabela 16

Momentele electrice ale NH_3 , PH_3 și AsH_3

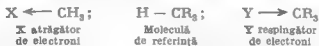
Substanța	μ exprimat în D
NH_3	1,48
PH_3	0,55
AsH_3	0,16

5.1.2.3.2.1. *Deplasări de electroni*. Cînd un atom puternic electronegativ intră într-o moleculă organică, formată dintr-un lanț de atomi relativ lung, efectul polarizant al atomului respectiv se transmite din aproape în aproape pînă la extremitatea lanțului. Această tendință de deplasare a electronilor σ ai legăturilor, din aproape în aproape, se numește *efect inductiv* și se reprezintă prin majuscula *I*. De exemplu, în hexanul monoclorurat $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}$ atomul de Cl tinde să deplaseze spre el electronii legăturilor σ ale lanțului hidrocarburii în sensul săgeților. Datorită acestui efect inductiv cu caracter *static* atomul de Cl primește o sarcină electrică fracționară negativă, iar atomul de C din extremitatea opusă a lanțului primește o sarcină electrică fracționară pozitivă:



În timp ce unii atomi sau grupe de atomi atrag electronii σ ai legăturilor covalente, alți atomi sau grupe de atomi resping astfel de electroni, producînd o polarizare opusă.

Luîndu-se ca etalon polarizarea produsă de atomul de H legat covalent, atomii sau grupele de atomi sînt de două feluri: *atrăgători de electroni*, adică mai atrăgători de electroni decît atomul de H, al căror efect se notează prin $-I$ și *respingători de electroni*, adică mai puțin atrăgători de electroni decît atomul de H, al căror efect se reprezintă prin $+I$:



Dacă în prima formulă de mai sus se înlocuiește X prin următoarele grupe, efectul $-I$ crește în ordinea :



Prin urmare, elementele din aceeași perioadă a sistemului periodic produc un efect $-I$ cu atât mai puternic, cu cât numărul lor atomic Z este mai mare. Pe de altă parte elementele din aceeași grupă a sistemului periodic produc un efect $-I$ cu atât mai puternic, cu cât numărul lor atomic este mai mic. Astfel, la elementele din grupa VIIa efectul $-I$ scade în ordinea :



Această scădere a efectului $-I$ se datorește straturilor de electroni situate între nucleu și periferia atomilor. Într-adevăr aceste straturi ecranează atracția nucleului asupra electronilor exteriori. Cel mai puternic atrăgător de electroni este atomul de F, după care urmează atomul de O. Grupa

$-\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3$ este mai puternic atrăgătoare de electroni decît grupa $-\text{NH}_2$.

Dintre respingătorii de electroni menționăm, de exemplu, radicalii alchilici : $\cdot\text{CH}_3$, $\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, $\cdot\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ etc.

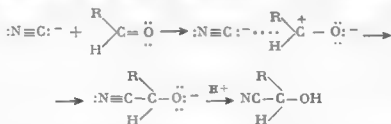
În moleculele cu legătură dublă sau triplă se manifestă — pe lângă efectul inductiv I al cărui caracter static este permanent — și un efect *electromer* (efect E) care are un caracter *dinamic* : electronii π ai dublei legături sau chiar electronii neparticipanți se deplasează de la un atom la altul, ca în exemplul următor :



Prin deplasarea celor doi electroni π de la atomul de C la atomul de O, primul atom rămîne cu sextet electronic, încărcîndu-se cu o sarcină electrică pozitivă, iar ultimul atom dobindește în stratul exterior un octet electronic, încărcîndu-se cu o sarcină electrică negativă. În funcție de caracterul său acest efect se mai numește și *efect dinamic* (E_d). Acesta are loc numai în cursul unei reacții chimice ca, de exemplu, în reacția de adiție a acidului cianhidric la aldehyde, în care se formează cianhidroli (cianhidrine) :

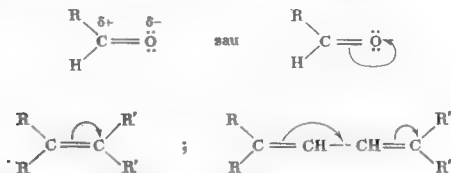


În realitate reacția de mai sus se desfășoară după următorul mecanism :



avînd loc numai sub influența cîmpului electric al reactanților.

Cînd legătura dublă există între atomi ai unor elemente cu caracter electrochimic diferit, are loc o deplasare *statică* a electronilor π ai acestei legături chiar și fără acțiunea reactantului, producîndu-se un *efect static* (E_s), ca în exemplele de mai jos, în care deplasarea electronilor se reprezintă de regulă prin săgeți curbe:



Deplasările de electroni exemplificate mai sus sînt mai frecvente în sistemele cu două sau mai multe legături duble conjugate numite *sisteme conjugate*. Datorită acestui fapt deplasarea electronilor de mai sus, indicată prin săgeți curbe, se numește *efect de conjugare* sau *efect mezomer*.

În categoria sistemelor conjugate intră acele sisteme alcătuite din două sau mai multe legături duble între atomi de carbon sau alți atomi (heteroatomi) vecini:

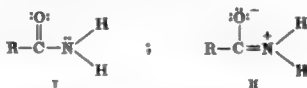


Efectul de conjugare are loc și în sistemele în care legătura dublă se învecinează cu un atom care are o pereche de electroni neparticipanți:



Conjugarea este de două feluri: *conjugare $\pi-\pi$* și *conjugare $p-\pi$* . În primul caz interacționează electronii π ai celor două duble legături vecine, iar în ultimul interacționează electronii π ai dublei legături cu electronii neparticipanți ai heteroatomilor vecini.

Repartizarea electronilor în moleculele conjugate diferă de cea prezentată prin intermediul formulelor clasice. De exemplu, în cazul amidelor repartizarea electronilor în moleculă a fost reprezentată inițial prin formula clasică I și apoi prin formula II:



formulele I și II numindu-se *structuri limită*.

Avîndu-se în vedere proprietățile amidelor, repartizarea electronilor în moleculele acestora ar fi reflectată mai corect de structura *mezomeră*

(C. K. Ingold), de trecere, III, între cele două structuri limită anterioare.



Liniile punctate reprezintă repartizarea electronilor π și neparticipanți în moleculă. Se poate folosi și formula IV cu săgeți curbe care indică direcția în care se deplasează electronii π și electronii neparticipanți.

În molecula benzenului fiecare dintre cei șase atomi de C este hibridizat trigonal (sp^2), fiind unit prin intermediul a trei legături σ cu doi atomi de C vecini și cu un atom de H. De aceea toți cei șase atomi de C din molecula amintită formează laolaltă un hexagon regulat. Cel de al patrulea electron $2p$ al fiecăruia dintre cei șase atomi de C din molecula benzenului se află într-un orbital $2p$ nehibridizat (fig. 63, a).

Fiecare dintre orbitalii nehibridizați $2p$ se contopește cu probabilitate egală cu orbitalii $2p$ din imediata vecinătate (cu cel din dreapta și cu cel din stnga), luând naștere un *orbital molecular comun*, în care este inclus sextetul de electroni π și, datorită acestui fapt, poartă numele de *orbital molecular π extins* (fig. 63, b). Acest orbital molecular comun delimitează două regiuni, în care amplitudinea ψ a unei electronice este maximă: una deasupra și alta dedesubtul planului în care sînt incluse legăturile σ (C—C și C—H).

În acest sistem al orbitalului molecular π extins electronii π sînt *delocalizați*, adică nu aparțin unor anumite perechi de atomi de C și, de

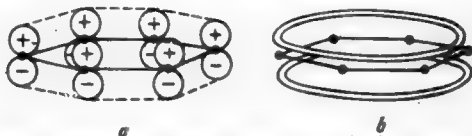


Fig. 63. Reprezentarea contopirii orbitalilor p în molecula benzenului a și a orbitalului molecular π extins b.

aceea, stabilitatea sistemului este foarte mare. Configurația plană a ciclului benzenic se datorește contopirii orbitalilor $2p$ în orbitalul molecular π extins.

Benzenul are cinci structuri limită, dintre care două sînt structuri Kekulé (I și II) și trei sînt structuri Dewar (III, IV și V).



Funcția de undă a benzenului rezultă prin combinarea liniară a funcțiilor de undă ale celor cinci structuri limită posibile :

$$\psi_0 = c_1(\psi_{K_1} + \psi_{K_2}) + c_2(\psi_{D_1} + \psi_{D_2} + \psi_{D_3}) \quad (141)$$

Starea electronică reprezentată prin ψ_0 este mai săracă în energie și deci mai stabilă decât starea electronică a fiecăreia dintre funcțiile ψ ale structurilor limită. Diferența dintre energia uneia dintre structurile limită și energia moleculei reale, calculată din ψ_0 , poartă numele de *energie de rezonanță*.

Teoria rezonanței, elaborată de L. P a u l i n g se bazează pe postulatul conform căruia, dacă pentru reprezentarea repartizării electronilor π între atomii unei molecule oarecare există mai multe structuri limită, distribuția electronilor respectivi nu este reflectată în mod corect de nici una dintre structurile limită posibile, ci numai de suprapunerea sau combinarea lor. Altfel spus structura moleculei la care ne referim este o formă intermediară între structurile limită în rezonanță. De exemplu, structura ionului de carbonat este o formă intermediară, de trecere, între cele trei structuri limită ale acestuia, aflate în rezonanță (fig. 64). Fiecare atom de oxigen este legat de atomul de carbon printr-o legătură care este o formă de trecere între o legătură dublă și una simplă, astfel încît cele trei legături O—C sînt identice, formînd între ele unghiuri egale de 120° .

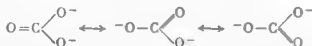


Fig. 64. Structura hibridă a ionului de carbonat

Cu ajutorul mecanicii cuantice s-a dovedit că gruparea legăturilor covalente în simple, duble și triple este prea simplistă, deoarece nu reflectă *tipurile intermediare* de legături. De exemplu, în ionul de carbonat amintit mai sus fiecare legătură O—C este o formă de trecere între o legătură dublă (1/3) și una simplă (2/3), iar în molecula benzenului fiecare legătură C—C este o formă de trecere între o legătură dublă (1/2) și una simplă (1/2).

5.1.3. LEGĂTURA COORDINATIVĂ

Atomul de azot din molecula amoniacului adăunează la perechea de electroni neparticipanți alți atomi sau ioni ca, de exemplu, ionul pozitiv de hidrogen (fig. 65), formîndu-se ionul de amoniu. Legăturile N—H au aceeași lungime, fiind orientate spre cele patru vîrfuri ale unui tetraedru regulat, adică sînt identice între ele. Sarcina ionului pozitiv de H se repartizează uniform asupra ionului de amoniu. Legătura dintre

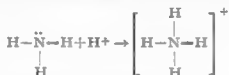


Fig. 65. Formarea ionului de amoniu.

atomul de N și ionul H^+ se datorește tot unei perechi de electroni comuni, cu spin opus, ca și în cazul legăturii covalente obișnuite, dar se deosebește de aceasta din urmă, deoarece în ionul de amoniu cei doi electroni sînt furnizați numai de atomul de N care, din această cauză se numește *donor*, iar ionul pozitiv H^+ *acceptor*. Legătura covalentă formată din electronii neparticipanți ai atomului de N se numește legătură *coordinativă*, *semi-ionică* sau *dativă* și se reprezintă de regulă printr-o săgeată îndreptată de la donor la acceptor. De aceea legătura coordinativă se mai numește și *legătură donor-acceptor*.

Atomul de O din molecula apei, avînd două perechi de electroni neparticipanți, adăunează la una dintre ele un ion pozitiv de H, formîndu-se ionul de hidroniu (fig. 66).



Fig. 66. Formarea ionului de hidroniu.

În molecula CO între atomii componenți există o legătură triplă : $C \equiv O :$

care este alcătuită, de fapt, dintr-o legătură dublă și o legătură coordinativă, îndreptată de la donor la acceptor : $:C \rightleftharpoons O :$

Această moleculă manifestă *asimetrie electrică*, datorită faptului că atomul de O fiind donor și atomul de C fiind acceptor de electroni, primul se încarcă parțial pozitiv și ultimul parțial negativ : $\overset{\delta-}{\underset{\cdot\cdot}{\underset{|}{O}}} \rightleftharpoons \overset{\delta+}{C} :$

În molecula acidului azotic (fig. 67, a) atomul de N este unit printr-o legătură simplă cu atomul de O hidroxilic, printr-o legătură dublă cu al doilea atom de O și printr-o legătură coordinativă cu al treilea atom de O. Atomul de N fiind donor și atomul de O legat coordinativ fiind acceptor de electroni, primul se încarcă parțial pozitiv și ultimul parțial negativ (fig. 67, b).

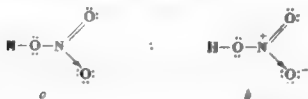


Fig. 67. Reprezentarea structurii moleculii de acid azotic.

Structura acestui acid poate fi reflectată aproximativ de formulele structurale I și II numite *structuri limită* (fig. 68).

S-a stabilit pe cale experimentală (prin măsurători) că distanța dintre doi atomi uniți printr-o legătură dublă este mai scurtă decît distanța dintre aceeași atomi, cînd sînt uniți printr-o legătură simplă. De exemplu, în molecula acidului azotic distanța dintre atomul de N și atomul de O hidroxilic este de 0,141 nm, iar lungimea fiecărei legături N—O este de 0,122 nm, ceea ce pledează pentru identitatea legăturilor N=O și N→O.

Molecula acidului azotic, avînd două sarcini electrice, ar trebui să posede un moment electric mare. În realitate însă momentul electric al moleculei acestui acid este mai mic decît valoarea produsului dintre sarcina electrică elementară și distanța 0,122 nm.

În funcție de rezultatele obținute în cursul măsurărilor, se consideră că fiecare legătură N—O din molecula acidului azotic este o formă de

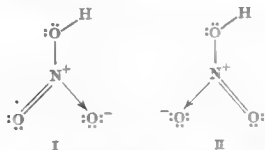


Fig. 68. Structurile limită I și II ale acidului azotic.

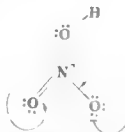


Fig. 69. Reprezentarea deplasării perechilor de electroni în molecula acidului azotic.

trecere între legătura simplă și cea dublă. Legăturile N—O se formează și se stabilizează prin rezonanță: cei doi electroni π ai dublei legături se deplasează spre atomul de O corespunzător, devenind electroni neparticipanți, iar doi electroni neparticipanți ai atomului de O legat coordinativ se deplasează spre atomul de N, devenind electroni π . Deplasarea acestor perechi de electroni este reprezentată cu ajutorul unor săgeți curbe (fig. 69). În cursul deplasării acestor electroni structura limită I se transformă în structura limită II (v. fig. 68).

Presupunindu-se că deplasarea celor două perechi de electroni este completă, pentru a releva faptul că legăturile chimice, reale, N—O, din molecula acestui acid sînt intermediare între legăturile chimice ipotetice

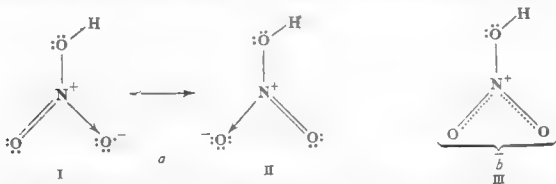


Fig. 70. Rezonanța structurilor limită I și II ale acidului azotic și formula sa intermediară III.

din structurile limită, se intercalează o săgeată cu două vîrfuri între structurile respective (fig. 70, a) structura intermediară a acidului fiind dată de formula III (fig. 70, b).

Fenomenul rezonanței se manifestă și în moleculele altor substanțe anorganice ca, de exemplu, dioxidul de sulf, trioxidul de sulf, acidul azotidric, oxidul de diazot, oxidul de azot, dioxidul de azot, oxizii carbonului, acidul carbonic, ionul carbonat, dicianul etc.

În figura 71 sînt reprezentate structurile limită I și II precum și structura intermediară pentru ozon (fig. 71, a) și dioxid de sulf (fig. 71, b).

În figura 72 sînt reprezentate formulele I—IV ale trioxidului de sulf.

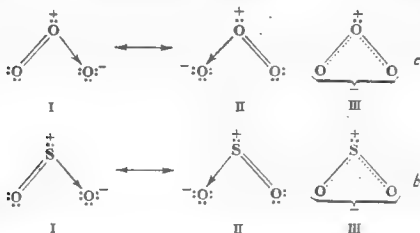


Fig. 71. Reprezentarea structurilor limită I și II, precum și structura intermediară III a—in cazul ozonului și b—al dioxidului de sulf.

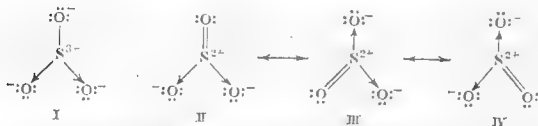


Fig. 72. Reprezentarea structurii I și a structurilor limită II, III și IV în cazul SO_3 .

5.1.4. LEGĂTURA DE HIDROGEN

Astfel de legătură se formează de regulă între atomi cu caracter puternic electronegativ și cu volum atomic mic (F, O, N, S), intensitatea acestei legături micșorându-se de la F la S în sensul următor :



Atomul de H fiind cel mai mic dintre atomii tuturor elementelor, iar F, O, N și S fiind elemente cu caracter electronegativ, legătura de hidrogen este considerată ca o formă particulară de interacție dipol-dipol.

De exemplu, un atom de O hidroxic ($\text{H}-\text{O}-$) sau carbonilic ($>\text{C}=\text{O}$) atrage atomul de H al altui hidroxil din aceeași moleculă sau din altă moleculă vecină. Legătura ($\text{H}-\text{O}$) fiind polară și atomul de H, avînd un caracter electropozitiv, este atras de un atom de O prin intermediul unei legături de H care se reprezintă printr-o linie punctată :



Legătura de H, avind o energie de 2—8 kcal/mol, este relativ slabă și poate fi ușor anihilată. Unele substanțe ca, de exemplu, apa, acidul fluorhidric, acidul cianhidric, alcoolii, fenolii, acizii carboxilici, amidele substituite la N manifestă asociație moleculară care se datorește legăturilor de H.

În figura 73 este reprezentată asociația moleculară prin legături de H la H_2O , HF și $\text{R}-\text{OH}$.

John Bernal și Linus Pauling au studiat cristalele de gheață cu ajutorul razelor X, primul în 1933 și ultimul în 1935. La presiunea de 760 torr și temperatura de 100° legăturile de H dintre moleculele apei sînt anihilate complet și ea începe să fiarbă.

În HF pe lângă moleculele asociate $(\text{HF})_n$ în care $n = 2-4$, există și molecule simple (neasociate). Între moleculele asociate și cele neasociate ale acestui acid există un echilibru. Legăturile de H dintre moleculele de acid fluorhidric, avind o energie de 6,7 kcal/mol, se desfac la cald sau prin micșorarea presiunii. Acest acid prezintă asociație moleculară chiar în stare de vapori $(\text{HF})_4$ și, de aceea, masa moleculară corespunzătoare acestui tetramer este 80, egală cu cîndrupul masei moleculare normale (20).

Alcoolii manifestă legături de H cînd sînt în stare lichidă sau în stare cristalină. Moleculele dintr-un alcool cristalizat sînt unite între ele atît prin legături de H cît și prin legături van der Waals ca în figura 74. Legăturile de H se stabilesc între grupările hidroxilice, iar legăturile van der Waals între radicalii metil din alcoolii respectivi.

În figura 75 sînt reprezentate legăturile de H în acizii carboxilici, a, și în amidele substituite la N, b.

Pe lângă legăturile de H intermoleculare, ca cele de mai sus, există și legături de H intramoleculare (chelatice) care formează cicluri chelatice.

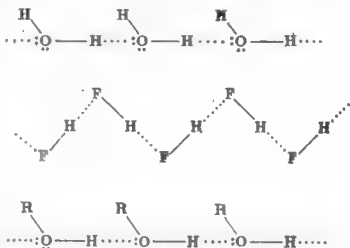


Fig. 73. Reprezentarea asociației moleculare în cazul apei, acidului fluorhidric și al alcoolilor.

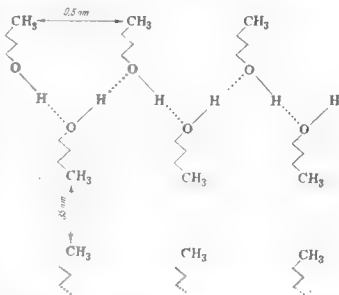


Fig. 74. Legăturile de H și legături van der Waals dintr-un alcool monohidroxilic cristalizat.

În figura 76 este reprezentat ciclul chelatic din aldehida salicilică (I), acid salicilic (II), ortonitrofenol : forma oxinitrică (III) și forma oxo-acinitrică (IV), cu structură chinoidică, precum și din forma enolică a esterului acetilacetic.

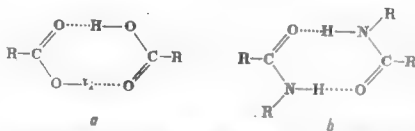


Fig. 75. Legături de H la acizii carboxilici - a, și la amidele substituite la azot - b.

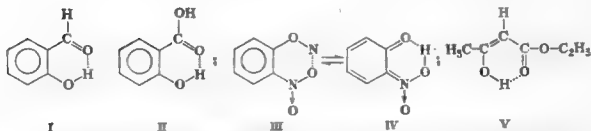


Fig. 76. Chelatizarea din aldehida salicilică I, acid salicilic II, ortonitrofenol (forma oxinitrică III, și forma oxoacinitrică IV), precum și din forma enolică a esterului acetilacetic V.

5.1.5. LEGĂTURA PRIN FORȚE VAN DER WAALS

Astfel de legătură se stabilește între atomi sau între molecule. Energia acestei legături (0,02 — 2 kcal/mol) fiind mult mai mică decât cea a legăturilor ionice și a legăturilor covalente (20 — 200 kcal/mol), legătura prin forțe van der Waals este neglijabilă. Ea se manifestă între moleculele gazelor reale, între moleculele lichidelor neionizante și între moleculele din rețelele cristaline moleculare.

5.1.6. LEGĂTURA METALICĂ

După V. M. Goldschmidt, între atomii unui metal ar exista legături covalente, iar după L. Pauling, în rețeaua cristalină a metalelor legăturile dintre atomi sînt în rezonanță, electronii de valență fiind distribuiți statistic, în mod egal, între toți atomii vecini din rețea. De exemplu, în rețeaua cristalină a sodiului fiecare atom, avînd un electron necuplat în orbitalul 3s, formează o legătură covalentă cu un atom vecin. Altfel spus, după L. Pauling, între atomii unui metal se formează legături

dielectronice, labile, care se distrug și se refac neconținut. În figura 77 este reprezentată schema rețelei cristaline a sodiului.

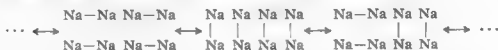


Fig. 77. Reprezentarea schematică a rețelei cristaline a sodiului.

După L. Pauling, prin transfer de electroni de la un atom la altul s-ar forma și *structuri ionice*. De exemplu, prin deplasarea unei legături din schema de mai sus s-ar forma o structură ionică (fig. 78). Prin urmare, în rețeaua metalică unii atomi primesc mai mulți electroni decât pot cuprinde în stratul de valență.



Fig. 78. Reprezentarea schematică a structurii ionice în rețeaua sodiului.

După L. Pauling, marea coeziune a metalelor, în general, se datorește existenței unei *valențe metalice*, a cărei valoare este de 1—6. *Valența metalică este reprezentată de numărul electronilor care iau parte la formarea legăturii metalice*. De exemplu, pentru metalele cu $Z = 19-31$ valența metalică este reprezentată de cifra scrisă deasupra simbolului fiecărui metal în parte:

1	2	3	4	5	6	6	6	6	5	4	3	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga

Numărul maxim de legături metalice (6) caracterizează metalele tranzitionale, cu coeziune mare, din grupele VI b — Xb.

Metalele cu număr mare de legături metalice au raze atomice mici, densități și duriți mari, temperaturi de topire și de fierbere ridicate, precum și o rezistență excepțională la solicitările mecanice exterioare.

Legăturile metalice se deosebesc însă de cele covalente, deoarece sînt nesaturate, nelocalizate și nedirijate în spațiu, ceea ce explică *plasticitatea* metalelor.

6

STĂRI DE AGREGARE

Substanțele în condiții normale de temperatură și presiune se înfățișează în trei stări de agregare: *solidă, lichidă și gazoasă*.

6.1. STAREA SOLIDĂ

Substanțele în stare solidă sînt *cristaline* (gr. *kristallos*, gheață) și *amorphe* (gr. *a*, fără + gr. *morphe*, formă).

Substanțele cristalizate au o formă și un volum propriu și se înfățișează sub formă de *cristale propriu-zise* și *agregate policristaline* (gheața,

marmura și majoritatea metalelor) care sînt formate din *cristalite* ce pot fi observate cu ajutorul razelor X.

Se cunosc 7 *sisteme cristalografice* : *cubic*, *pătratic* (tetragonal), *rombic*, *monoclinic*, *triclinic*, *hexagonal* și *romboedric* (fig. 79), în care sînt incluse cele 32 de *clase de simetrie*. Particulele care intră în alcătuirea cristalelor (ioni, atomi, molecule) execută o mișcare vibratorie în *nodurile reticulare*. După felul particulelor componente rețelele sînt : *ionice* (clorură de sodiu, iodură de cesiu etc.), *atomice* (diamant, grafit, blendă etc.), *moleculare* (iod, sulf, uree etc.) și *metalice*.

Orice substanță cristalizată trece brusc în stare lichidă la o temperatură constantă numită *punct de topire* (*p.t.*), egal cu *punctul de solidificare*. În acest punct între cristal și lichid există un *echilibru dinamic* : cristal \rightleftharpoons lichid.

Toate substanțele cristalizate se caracterizează prin *anizotropie*¹, cu excepția substanțelor cristalizate în sistemul cubic care prezintă *izotropie*². Tot izotrope sînt și agregatele policristaline, ale căror cristale sînt orientate la întîmplare, precum și materia în stare amorfă.

Rășinile, smoala și *sticlele* sînt exemple de materiale în stare amorfă.

Deoarece particulele materialelor în stare amorfă sînt într-o dezordine parțială sau totală, sub aspect *microscopic*, această stare seamănă cu cea lichidă. Substanțele și materialele în stare amorfă sînt, de fapt, lichide *suprarăcite* (subrăcite), avînd o vîscozitate (frecare internă) foarte mare și, drept urmare, o fluiditate și o viteză de curgere foarte mici.

Sub aspect *macroscopic*, substanțele și materialele amorfe se comportă ca substanțele în stare solidă.

Sub aspect structural, substanțele și materialele amorfe sînt formate din *macromolecule* sau din *macroioni polivalenți*. La încălzire astfel de substanțe trec în stare lichidă în mod continuu, pe un interval larg de temperatură și nu în mod brusc ca substanțele cristalizate.

Materia în stare amorfă, avînd un grad de dezordine mai mare decît cea cristalină, are o entropie mai mare decît cea din urmă.

Forma poliedrică regulată nu este definitorie pentru noțiunea de cristal, deoarece un fragment oricît de mic dintr-un cristal sau orice substanță cristalină care se prezintă într-o formă neregulată, fără fețe plane,

¹ *Anizotropia* (gr. *anisos*, inegal + gr. *tropēin*, a întoarce) caracterizează substanțele ale căror proprietăți fizice variază cu direcția de-a lungul căreia se manifestă. În funcție de proprietățile fizice, anizotropia poate fi *optică*, *termică*, *electrică*, *magnetică* etc. De exemplu, anizotropia optică se datorește variației indicelui de refracție cu direcția de propagare a luminii în cristalele respective.

² *Izotropia* (gr. *isos*, același + *tropēin*) caracterizează substanțele ale căror proprietăți fizice nu variază cu direcția de-a lungul căreia se manifestă.

reprezintă totuși un cristal. De exemplu, un cub de sticlă nu este un cristal, în timp ce o sferă de cuarț reprezintă totuși un cristal.

Proprietățile fizice ale substanțelor și materialelor amorfe sînt *scalare*, adică nu variază cu direcția, în timp ce proprietățile fizice ale tuturor cristalelor cu excepția celor din sistemul cubic, sînt *vectoriale*, adică variază cu direcția.

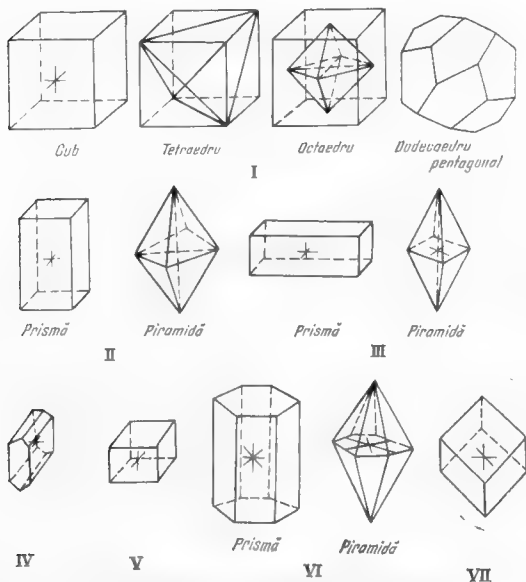


Fig. 79. Cristale din cele șapte sisteme cristalografice :

I - cubic; II - pătratic sau tetragonal; III - rombic; IV - monoclinic; V - triclinic;
VI - hexagonal; VII - trigonal.

Proprietățile vectoriale ale cristalelor sînt, la rîndul lor, de două feluri, *continue* și *discontinue*. În grupul proprietăților vectoriale continue intră : elasticitatea, dilatarea, comprimarea, termo- și electroconductibilitatea, viteza de propagare a luminii etc. care variază continuu cu direcția.

Proprietățile vectoriale discontinue sînt : viteza de dizolvare și cea de creștere a cristalelor, maclarea¹ și clivajul², deoarece variază discontinuu cu direcția.

Cristalele, chiar și cele care fac parte din sistemul cubic, se caracterizează prin anizotropie discontinuă, în timp ce materiei amorfe îi lipsește orice fel de anizotropie. De aceea singurul criteriu diferențial între materia cristalină și cea amorfă este reprezentat de anizotropia discontinuă. În funcție de aceasta cristalele sînt corpuri omogene care manifestă anizotropie discontinuă.

Cel dintii care a relevat structura *reticulară, periodică*, a cristalelor a fost Max von Laue cu ajutorul razelor X (v. 3.1.1.3., raze X, fig. 16 și 17).

✶ 6.1.1. REȚELE CRISTALINE

Rețelele cristaline sînt : ionice, atomice, moleculare și metalice.

6.1.1.1. Rețele ionice

În nodurile acestor rețele există ioni. Rețeaua clorurii de sodiu este una dintre cele mai cunoscute rețele ionice. Fiecare ion este înconjurat de 6 ioni cu sarcini electrice opuse, situați în vîrfurile unui octaedru regulat (fig. 80). De exemplu, fiecare ion Na^+ este înconjurat de 6 ioni Cl^- , situați

în vîrfurile unui octaedru regulat, fiecare ion Cl^- fiind înconjurat, la rîndul lui, de 6 ioni Na^+ cu aceeași situare octaedrică ș.a.m.d.

În rețeaua ionică între particulele din care este alcătuită se exercită o atracție electrostatică de tip coulombian numită legătură ionică (electrovalență).

Numărul ionilor de același fel echidistanțați de un ion central cu sarcină electrică opusă se numește număr de coordinație (n.c.) În rețeaua clorurii de sodiu numărul de coordinație al ionilor Na^+ și Cl^- este același (6). În figura 81, a este reprezentată o parte din rețeaua cristalină a clorurii de sodiu și în figura 81, b

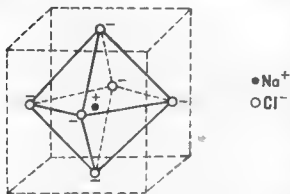


Fig. 80. Așezare octaedrică a ionilor Na^+ și Cl^- în rețeaua cristalină a NaCl.

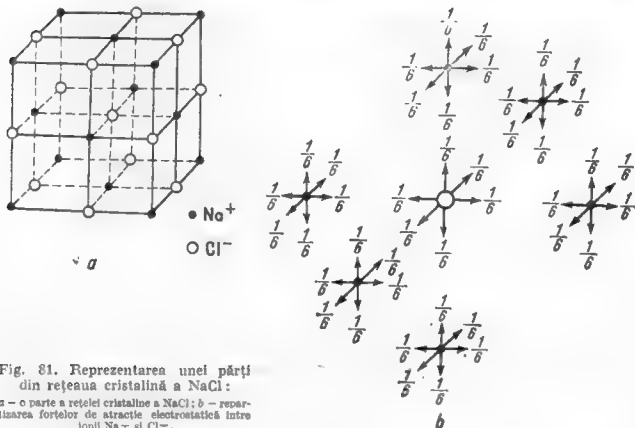
nație al ionilor Na^+ și Cl^- este același (6). În figura 81, a este reprezentată o parte din rețeaua cristalină a clorurii de sodiu și în figura 81, b

¹ Maclarea este proprietatea unor cristale de același fel de a concretiza regulat. Macla simplă cuprinde două cristale alipite sau întrepătrunse, iar macla polistinctică conține mai multe cristale alipite. Macla ghipsului și cea a staurolitului sînt exemple de macle.

² Clivajul este proprietatea unor cristale de a se fragmenta ușor prin desprindere de-a lungul unor direcții. Clivajul se datorește distanței mari dintre planele reticulare, legăturile dintre acestea fiind mai slabe decît în restul cristalului. De exemplu, clivajul sării geme, al micel, al grafitului etc.

repartizarea forțelor de atracție electrostatică între ionii Na^+ și Cl^- . În jurul fiecărui ion Cl^- sint coordinați 6 ioni Na^+ . Fiecare ion Na^+ cedează $1/6$ din electrovalența sa fiecărui ion Cl^- și fiecare ion Cl^- , la rîndul lui, primește $1/6$ din electrovalența fiecăruia dintre ionii Na^+ înconjurători.

Cu cît distanțele interionice sint mai mici, cu atît legăturile ionice dintre ei sint mai puternice și, drept urmare, duritatea cristalelor respec-



tive este mai mare. Cristalele ionice sint dielectrice, exceptîndu-se cele care conțin goluri în structura lor reticulară, dar în stare topită sau dizolvată conduc curentul electric.

6.1.1.2. Rețele atomice

În nodurile acestor rețele există atomi, uniți între ei prin legături covalente. Numărul de coordinație al atomilor respectivi este relativ mic (1—4) și legăturile covalente sint localizate, fiind orientate în direcții anumite. Un exemplu de rețea atomică este rețeaua diamantului (rețea adamantină). În figura 82 este reprezentată o parte dintr-o astfel de rețea.

Legăturile covalente ale atomului de C central fac între ele unghiuri egale de $109^{\circ}28'$ și distanțele interatomice sint egale cu 0,154 nm. Fiecare atom are un octet electronic în stratul L. Rețeaua adamantină, fiind alcătuită din același fel de legături, se numește *homodesmică* (gr. *homoios*, același + gr. *desmis*, legătură). În același tip de rețea cristalizează și

alte elemente din grupa IVa ca, de exemplu, Si, Ge și Sn cenușiu, precum și compusul numit *carborund* (SiC).

Figura 83 reprezintă rețeaua stratificată, hexagonală, a grafitului (gr. *grape*, scriere). Simetria acestei rețele este hexagonală, deoarece atomii sînt situați în virfurile unor hexagoane regulate care aparțin unor plane reticulare, paralele. Distanțele interatomice sînt de 0,142 nm cînd

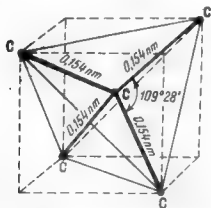


Fig. 82. Representarea unei părți din rețeaua cristalină a diamantului.

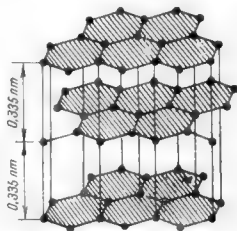


Fig. 83. Reprezentarea rețelei atomice stratificate hexagonale a grafitului.

atomii sînt incluși în același plan, de 0,335 nm cînd atomii corespunzători fac parte din plane reticulare consecutive și de 0,670 nm cînd atomii corespunzători se află în două straturi cristalografice identice.

Între atomii de C din același plan reticular se manifestă legături covalente, iar între atomii, situați în plane paralele consecutive, legături slabe *van der Waals*. De aceea duritatea grafitului este minimă (1), în scara lui *F. Mohs*, iar clivajul are loc în regiunile cristalului cuprinse între planele reticulare paralele. În grafit manifestîndu-se două feluri de legături interatomice (covalente și *van der Waals*), rețeaua sa este *heterodesmică* (gr. *heteros*, altul + gr. *desmis*, legătură).

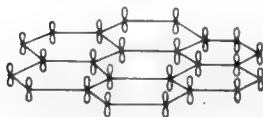


Fig. 84. Reprezentarea unui plan reticular format din atomi de C hibridizați trigonal în care figurează orbitali 2p nehibridizați.

Proprietățile metalice ale grafitului (opacitatea, electroconductibilitatea etc.) se datoresc faptului că dintre cei patru electroni de valență ai fiecărui atom, numai trei sînt legați în același plan cu trei atomi vecini, situați simetric în jurul atomului respectiv la 120° între ei. Astfel, cel de al patrulea electron, situat în substratul 2p, devine cvasiliber și imprimă grafitului unele proprietăți caracteristice metalelor.

Figura 84 reprezintă schematic un plan reticular, alcătuit din atomi de C cu hibridizare trigonală, uniți între ei prin legături σ , fiecare dintre atomi aparținîndu-i cite un orbital *p* nehibridizat, în care se află un electron necuplat și cvasiliber. Prin contopirea orbitalilor 2p ai tuturor

atomilor rezultă un orbital molecular π , extins pe toată suprafața planului reticular.

Figura 85 reprezintă una dintre structurile limită ale unei părți dintr-un plan reticular, iar în figura 86 este reprezentată schematic starea intermediară a structurilor limită în rezonanță ale unei părți din planul reticular al cristalului respectiv.

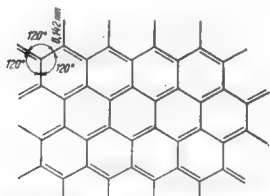


Fig. 85. Reprezentarea schematică a uneia dintre structurile limită ale unei părți din planul reticular al unui cristal de grafit.

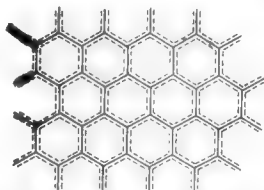


Fig. 86. Reprezentarea schematică a stării intermediare a structurilor limită în rezonanță ale unei părți din planul reticular al unui cristal de grafit.

6.1.1.3. Rețele moleculare

Figura 87 reprezintă rețeaua moleculară a dioxidului de carbon. Este o rețea heterodesmică, în nodurile căreia se află molecule de CO_2 , unite între ele prin legături van der Waals. După cum moleculele componente sînt nepolare, respectiv polare, rețelele respective sînt, la rîndul lor, nepolare, respectiv polare. În grupul rețelilor moleculare nepolare intră rețelele dioxidului de carbon, oxigenului, sulfului octoatomic, azotului, clorului, iodului etc.

Cînd în nodurile reticulare se află molecule polare, unite între ele prin forțe dipol-dipol, rețeaua moleculară este polară (dipolică). Rețelele cristaline ale apei, hidracizilor halogenilor, triclorurii de fosfor sînt exemple de rețele moleculare polare. Legăturile van der Waals și forțele dipol-dipol fiind relativ slabe, cristalele formate din rețele moleculare polare manifestă durități mici, sînt puțin electroconductibile, se topesc la temperaturi joase și se dizolvă lesne în solvenți convenabili.

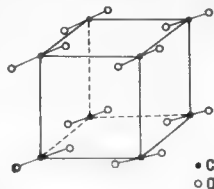


Fig. 87. Reprezentarea rețelei moleculare a dioxidului de carbon.

6.1.1.4. Rețele metalice

(Li, Na, K, Rb, Cs, Ba, α -Fe, α -Cr etc. sînt cristalizate în rețele cubice centrate intern, Cu, Ag, Au, Al, Pb etc. în rețele cubice cu fețe centrate și Be, Mg, Zn, Cd etc. în rețele hexagonale compacte.)

Conform *teoriei benzilor de energie* pe care au elaborat-o fizicienii A. Sommerfeld, F. Bloch, E. Fermi și L. Brillouin, într-o bară de metal straturile și substraturile exterioare ale atomilor sînt contopite în benzi de energie. Cînd un metal oarecare este încălzit, unii dintre electronii din straturile inferioare acumulează energie, ajun-

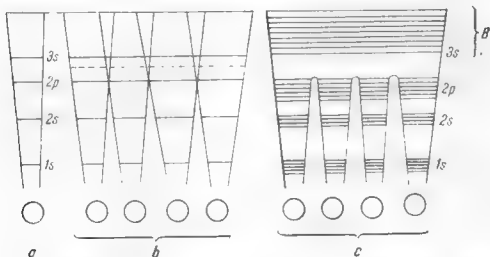


Fig. 88. Reprezentarea nivelelor de energie ale unui atom de Na și a benzilor de energie în Na metallic :

a — nivele de energie ale unui atom de Na; b — nivele de energie ale unor atomi de Na alăturați; c — benzi de energie în Na metallic; B — bandă de conducție.

gînd în straturile superioare ale benzii de energie. Deoarece termo-și electroconductibilitatea metalelor se datoresc tocmai electronilor din partea exterioară a benzii de energie, această parte poartă numele de bandă de conducție.

Figura 88 reprezintă nivelele de energie ale unui atom de sodiu (fig. 88, a), ale unor atomi de sodiu alăturați (fig. 88, b) și benzile de energie ale sodiului metallic (fig. 88, c).

În timp ce electronii de pe nivelele superioare sînt comuni tuturor nucleelor atomice, electronii de pe nivelele inferioare tind să treacă dintr-o *groapă de potențial* într-alta prin intermediul unui *efect tunel*. Prin astfel de efect se înțelege posibilitatea unei particule încărcate electric de a traversa o *barieră de potențial*, chiar în cazul cînd energia totală a particulei este inferioară energiei potențiale maxime a barierei respective.

Fiecare nivel s, p etc. este scindat într-un număr N de nivele distincte și foarte apropiate între ele, egal cu numărul atomilor din rețea.

Figura 89 reprezintă nivelele de energie ale unui atom de cupru (fig. 89, a) și benzile de energie ale cuprului metallic (fig. 89, b), precum și banda sa de conducție.*

Unele elemente ca, de exemplu, C (diamantul), Si, Ge și S sînt rele conducătoare de căldură și electricitate, datorită benzilor lor de energie care sînt complet ocupate cu electroni (atomii acestor elemente își completează octetul prin stabilirea unor legături covalente cu atomii

vecini) (fig. 90). Pentru ca oricare dintre elementele de mai sus să devină bun conducător de căldură și electricitate, este necesar să aibă loc promovarea unuia sau mai multor electroni dintr-o bandă inferioară într-alta superioară. Deși pentru promovarea unui singur electron cantitatea de energie necesară este mare, totuși excitarea electronilor din banda de

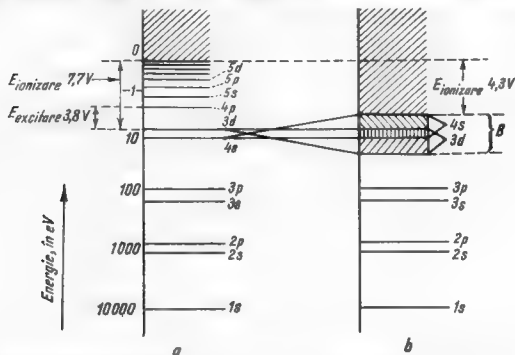


Fig. 89 Reprezentarea nivelelor de energie în atomul de Cu și a benzilor de energie din Cu metallic:

a - nivele de energie din atomul de Cu; b - benzi de energie din Cu metallic; B - bandă de conducție

conducție poate fi determinată chiar de energia unui foton. Substanțele care devin electroconductibile sub acțiunea luminii se numesc *fotosensibile*, formînd grupul *fotoconductorilor*. Seleniul este un exemplu de semimetal fotosensibil care se utilizează ca atare la confecționarea celulelor fotoelectrice.

6.2. STAREA MEZOMORFĂ

Unele substanțe lichide prezintă pe lângă proprietățile caracteristice și anizotropia cristalelor și, de aceea, se mai numesc și *cristale lichide*. Lichidele anizotrope se înfățișează în stare *nematică* (gr. *nema*, -atos, fir), și în stare *smectică* (gr. *smegma*, săpun), în funcție de orientarea *unidimensională* (fig. 91, a) sau *bidimensională* (fig. 91, b) a particulelor componente, în timp ce particulele cristalelor propriu-zise sînt orientate *tridimensional*. Denumirile acestor stări mezomorfe au fost atribuite de chimistul francez Charles Friedel care a avut în vedere faptul

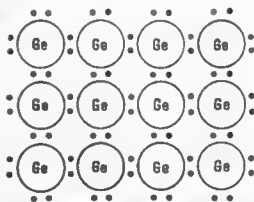


Fig. 90. Completarea octetului la atomii de Ge prin stabilirea unor legături covalente cu atomii vecini.

că particulele în stare nematică prezintă o structurare *filiformă*, în timp ce structurarea particulelor în stare smectică se aseamănă cu cea a unei soluții de săpun.

Starea mezomorfă este importantă, deoarece face trecerea de la starea cristalină (ideală) la cea amorfă.

Există și unele sisteme *coloidale*¹ care se prezintă în stare mezomorfă și se numesc sisteme *viscoelastice* sau *elastoplastice*.

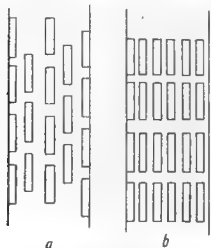


Fig. 91. Reprezentarea schematică a stării mezomorfe:
a - starea nematică, b - starea smectică.

6.2.1. CRISTALE LICHIDE

Birefrința unor lichide anizotrope a fost relevată de fizicianul german Otto Lehmann în 1890. Cele mai cunoscute substanțe care formează sisteme mezomorfe sînt: *paraazoxianizolul*, *paraazoxianetolul* și *azoxifenetolul*, precum și derivații *colesterolului* și *lecitinelor*. Paraazoxianizolul (fig. 92) se prezintă sub forma unor cristale galbene care se topesc la 116°, dînd la început un lichid opac care devine transparent abia la 134°. Lichidul este opac între 116° și 134°, deoarece este anizotrop, întocmai ca o suspensie de cristale orientate în toate direcțiile. Peste 134° lichidul devine izotrop deci și transparent. Opacitatea paraazoxianizolului între 116° și 134° seamănă cu cea a unei bucăți de marmură, ale cărei cristale sînt orientate în toate direcțiile, iar razele de lumină, reflectate și refractate de cristale, se sting pînă la sfîrșitul drumului lor optic prin interferență. De aceea bucata de marmură apare opacă. Dacă marmura ar deveni izotropă, ar fi transparentă și nu opacă.

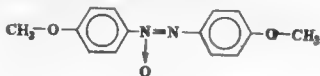


Fig. 92. Formula structurală a paraazoxianizolului.

Particulele unui lichid anizotrop pot fi orientate într-o singură direcție cu ajutorul unui electromagnet. Sub acțiunea cîmpului magnetic particulele paraazoxianizolului opac, orientate în toate direcțiile, se îndreaptă într-o singură direcție, trecînd în starea nematică, în care este transparent.

¹ Soluțiile coloidale (gr. *kolla*, clei + gr. *eidos*, aspect) se clasifică după H. F r e u n d l i c h în: soluții *hidrofobe* (soli hidrofobi) ca, de exemplu: *hidrosolii metalici*, ale căror particule dispersate coloidal nu sînt hidratate și soluții *hidrofile* (soli hidrofilii) ca, de exemplu, *hidrosolii proteinelor*, ale căror particule sînt hidratate intens. Cînd mediul de dispersie este un solvent diferit de apă și particulele dispersate nu se solvatează, solii se numesc *liofobi*, iar în caz contrar *liofili*. După uscare solii liofobi nu se redisolvă, în timp ce solii liofili se redisolvă spontan. Altfel se poate spune că solii liofobi sînt *irreversibili*, în timp ce solii liofili sînt *reversibili*. Nu de mult s-a constatat că solii liofili sînt, de fapt, *soluții reale ale unor compuși macromoleculari*, adică sisteme omogene și, de aceea, se mai numesc *coloizi moleculari*, spre deosebire de solii liofobi care sînt sisteme eterogene și se numesc *suspensioizi* (coloizi micelari).

Prin sistem coloidal se înțelege în general, un sistem dispers microeterogen, alcătuit din particule cu un diametru cuprins între unu și o sută de milimicroni (nanometri).

6.3. STAREA LICHIDĂ

Lichidele sînt *fluide* (lat. *fluo*, -*ere*, a curge), ca și gazele, adică manifestă proprietatea numită *fluiditate*, adică la transvazare acestea curg dintr-un vas în altul.

Orice lichid, între temperatura de fierbere și temperatura critică, se comportă ca un gaz real, căruia i se poate aplica ecuația van der Waals.

La temperaturi ridicate energia cinetică medie a moleculelor unui lichid și agitația lor termică se intensifică și, odată cu acestea, dezordinea deci și entropia lichidului respectiv se amplifică.

La temperaturi joase, apropiate de temperatura de solidificare, energia cinetică medie a moleculelor scade, agitația lor termică se reduce, ordinea deci și entropia lichidului se micșorează. De aceea la astfel de temperaturi lichidul respectiv trebuie considerat ca o topitură a unor cristale și nu ca un gaz real lichefiat. Pentru această comportare pledează experimentul lui P. Debye și P. Scherrer, prin care s-a demonstrat că razele X, trecînd printr-o pătură subțire de lichid, formează maxime și minime de difracție pe un ecran situat înapoia lichidului. Prin urmare, la temperaturi apropiate de punctul de topire al unui lichid, unele dintre moleculele acestuia sînt structurate, adică orientate într-o direcție anumită, luînd naștere așa-zisele *grupuri cibotactice*. Existența acestor grupuri este determinată de antagonismul dintre agitația termică și legăturile van der Waals: agitația termică distruge grupurile cibotactice, în timp ce prin stabilirea legăturilor van der Waals astfel de grupuri se refac. Aceași situație se produce chiar și la temperaturi mijlocii.

Pentru marea analogie dintre lichide și cristale pledează *teoria golurilor*, elaborată de H. Eyring și I. I. Frenkel, conform căreia structura lichidelor este reflectată de *modelul quasicristalin de goluri*. Autorii acestei teorii susțin că în rețeaua cristalină ar exista nu numai noduri reticulare ocupate de ioni, atomi sau molecule, ci și un număr relativ mic de goluri.

Cînd un cristal se topește, rețeaua sa puternic deformată și parțial destrămată își continuă existența în topitură. În timpul topirii are loc dislocarea multora dintre particulele situate în nodurile reticulare, astfel încît este firesc ca numărul golurilor din topitură să fie mai mare decît al celor din cristal.

6.3.1. MIȘCAREA BROWNIANĂ

Această mișcare poartă numele botanistului englez Robert Brown care a descoperit-o în 1827 cu ocazia examinării la microscop a polenului de *Clarkia pulchella* suspendat în apă. Este o mișcare spontană, continuă și dezordonată, a unor particule suspendate într-un fluid, diametrul particulelor respective fiind în jur de cîțiva microni. După chimistul englez William Ramsay, astfel de mișcare se datorește impulsurilor pe care le exercită moleculele fluidului asupra particulelor suspendate. Ipoteza impulsurilor a fost susținută ulterior și de fizicianul polonez Marian Smoluchowski, iar fizicianul Albert Einstein, considera că mișcarea browniană este determinată de *difuziunea* particulelor suspendate într-un fluid datorită unei diferențe de concentrație.

Mișcarea browniană, în lumina mecanicii statistice, este un fenomen *aleator* (intimplător), o deplasare aleatoare de particule. Ea se produce *liniar, circular sau reticular*, adică de-a lungul unei drepte, pe un cerc și respectiv pe o rețea.

Mișcarea browniană a fost cercetată apoi de fizicianul francez **Jean Perrin** și de fizico-chimistul suedez **Theodor Svedberg**.

Figura 93 reprezintă schematic mișcarea browniană a unei particule de-a lungul unei traiectorii frante în intervalul t de timp din poziția 1 în poziția 17.

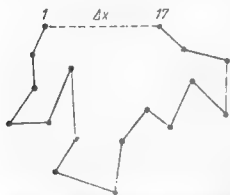


Fig. 93. Traiectoria unei particule în mișcare browniană și deplasarea Δx (1-17).

6.4. STAREA GAZOSĂ

La presiuni joase și temperaturi superioare celor de fierbere, moleculele gazelor se deplasează dezordonat în toate direcțiile și sensurile. În astfel de condiții distanța medie intermoleculară crește foarte mult în raport cu razele moleculelor respective. De exemplu, în cazul diazotului, la 20° și presiunea de 10^{-2} torr,

drumul liber mijlociu al moleculelor (distanța medie parcursă de o moleculă între două ciocniri consecutive) este în jur de $5 \cdot 10^{-2}$ cm. Deci, în urma rarefierii, distanța medie intermoleculară a crescut de circa un milion de ori în raport cu raza moleculelor gazului amintit mai sus.

În condițiile de temperatură și presiune menționate moleculele sînt considerate *punctiforme*, deoarece n-au nici suprafață și nici volum propriu. Deoarece distanța medie intermoleculară se mărește în jur de un milion de ori față de raza moleculelor, forțele *van der Waals* se micșorează corespunzător, tinzînd către zero.

Se spune că *un gaz este în stare perfectă (ideală) cînd se află la presiune joasă și la o temperatură superioară celei de fierbere*.

La baza legilor gazelor în stare perfectă se află ipotezele:

— volumul moleculelor de gaz este neglijabil în raport cu volumul total al gazului;

— coeziunea dintre moleculele gazului este nulă.

Se spune că *un gaz este în stare reală cînd se află la presiune ridicată și temperatură joasă*.

Oicărui gaz în această stare i se aplică ecuația lui *van der Waals*, numită și *ecuația gazelor reale*.

6.4.1. LEGILE GAZELOR ÎN STARE PERFECTĂ

6.4.1.1. Legea Boyle-Mariotte

Într-un corp de pompă se află 400 l de gaz la presiunea de 1 atm și la temperatura obișnuită. Cînd presiunea gazului crește la 2, 4, 8, 10 și 20 atm, de exemplu, volumul acestuia se va micșora la 200, 100, 50, 40 și 20 l.

Correspondența dintre presiunile și volumele de mai sus se reprezintă astfel :

$p, \text{ atm}$	1,	2,	4,	8,	10,	20;
$V, \text{ l}$	400,	200,	100,	50,	40,	20;

de unde

$$1 \text{ atm} \times 400 \text{ l} = 2 \text{ atm} \times 200 \text{ l} = \dots = 20 \text{ atm} \times 20 \text{ l}$$

sau generalizându-se :

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 = \dots = p_n V_n. \quad (142)$$

Referindu-ne numai la primele două presiuni și volume se poate scrie :

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{V_2}{V_1}. \quad (143)$$

Prin urmare, la temperatură constantă volumele aceleiași mase de gaz sînt invers proporționale cu presiunile. Este, de fapt, enunțul legii pe care a descoperit-o fizico-chimistul și filozoful englez Robert Boyle (1662) și în mod independent fizicianul francez Edmé Mariotte (1679).

Deoarece relația (143) mai poate fi scrisă: $pV = \text{constant}$, legea Boyle - Mariotte mai poate fi enunțată astfel: la temperatură constantă produsul dintre presiunea și volumul unui gaz este constant.

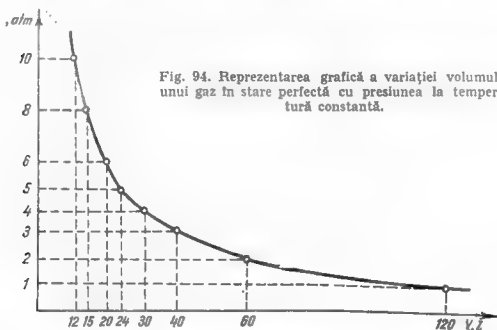


Fig. 94. Reprezentarea grafică a variației volumului unui gaz în stare perfectă cu presiunea la temperatură constantă.

Figura 94 reprezintă variația volumului unui gaz în stare perfectă cu presiunea la temperatură constantă.

Deoarece densitatea ρ a unui gaz este invers proporțională cu volumul său :

$$\rho = \frac{m}{V}. \quad (144)$$

volumul V al gazului este :

$$V = \frac{m}{\rho} . \quad (145)$$

Înlocuindu-se valoarea lui V în relația (143) se poate scrie :

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{\frac{m}{\rho_2}}{\frac{m}{\rho_1}} = \frac{m}{\rho_2} \cdot \frac{\rho_1}{m} = \frac{\rho_1}{\rho_2} . \quad (146)$$

Prin urmare, legea Boyle-Mariotte se mai poate enunța astfel : *la temperatură constantă presiunile aceleiași mase de gaz sînt direct proporționale cu densitățile respective.*

Legea Boyle-Mariotte este o lege limită, aplicîndu-se riguros numai la gazele în stare perfectă. La presiuni ridicate această lege este infirmată.

6.4.1.2. Legea lui Gay-Lussac

Această lege a fost descoperită de fizicianul francez J o s e p h L o u i s G a y - L u s s a c (1802) și se enunță astfel : *la presiune constantă volumul unei mase de gaz variază liniar cu temperatura :*

$$V = V_0 (1 + \alpha t^{\circ}) , \quad (147)$$

în care :

V este volumul gazului la t° ; V_0 — volumul inițial al gazului; α — coeficientul de dilatare izobară, același pentru toate gazele și egal cu $\frac{1}{273,16}$ grd^{-1} sau cu 0,003661; t° — temperatura gazului.

Din relația (147) rezultă că la $-273,16^{\circ}$, 0° și $273,16^{\circ}$ volumele gazului sînt 0, V_0 și respectiv $2V_0$. Corespondența dintre temperaturile și volumele gazului se reprezintă astfel :

t°, C	$-273,16^{\circ}$	0°	$273,16^{\circ}$
V	0	V_0	$2V_0$

Figura 95 reprezintă grafic variația liniară a volumului unui gaz în stare perfectă cu temperatura, cînd presiunea este constantă. Dreapta reprezentativă din figură se numește *izobară*.

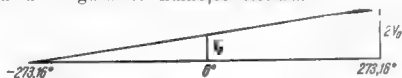


Fig. 95. Reprezentarea grafică a variației volumului unui gaz în stare perfectă cu temperatura la presiune constantă.

Dacă în relația (147) se înlocuiește t° cu t_1° și t_2° se obțin relațiile :

$$V_1 = V_0 (1 + \alpha t_1^{\circ}) , \quad (148)$$

$$V_2 = V_0 (1 + \alpha t_2^{\circ}) , \quad (149)$$

prin împărțirea căroră rezultă :

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{1 + \alpha t_1^0}{1 + \alpha t_2^0} = \frac{273,16 + t_1^0}{273,16 + t_2^0} \quad (150)$$

Dacă sumele $273,16 + t_1^0$ și $273,16 + t_2^0$ se înlocuiesc cu T_1 și respectiv T_2 se poate scrie :

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (151)$$

adică la presiune constantă volumele aceleiași mase de gaz în stare perfectă sînt direct proporționale cu temperaturile absolute.

Prin urmare, relația (151) mai poate fi scrisă :

$$\frac{V}{T} = \text{constant} \quad (152)$$

Figura 96 reprezintă în coordonate V - T izobarele V_1 , V_2 și V_3 care alcătuiesc o familie de drepte ce trec prin originea sistemului de axe de coordonate, deosebindu-se între ele numai prin valoarea coeficientului lor unghiular.

Temperatura absolută are numai valori pozitive. Dacă s-ar presupune că temperatura absolută ar avea și valori negative, din relația (151) ar trebui ca și volumele gazului să fie nule, ceea ce este de neconceput. Scara temperaturilor absolute se mai numește scara *termodinamică* sau scara Kelvin. În astfel de scară zero absolut se notează cu 0°K , punctul de topire al gheții cu $273,16^\circ\text{K}$ și cel de fierbere al apei $373,16^\circ\text{K}$.

Cercetătorii N. Kurti, F. N. H. Robinson, F. E. Simon și D. A. Spöhr au obținut temperatura de 20 de micrograde absolute ($20 \cdot 10^{-6}$ grade Kelvin) prin demagnetizarea unor nuclee atomice de cupru în condiții adiabatică. Nu de mult a fost obținută temperatura de un micrograd absolut (10^{-6} grade Kelvin), pe care o desparte de zero absolut numai a milioana parte dintr-un grad Kelvin.

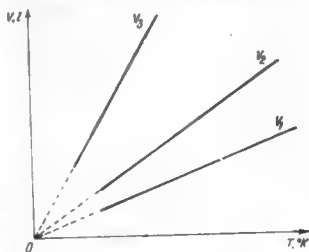


Fig. 96. Reprezentarea grafică în coordonate V - T a izobarelor V_1 , V_2 și V_3 .

Trebuie subliniat faptul că, în conformitate cu principiul al III-lea al termodinamicii, numit și teorema lui Walther Nernst, zero absolut nu poate fi obținut niciodată, deoarece cînd temperatura unui sistem tinde către zero, entropia acestuia tinde către o valoare finită.

Această lege a fost descoperită de fizicianul francez J. A. Charles (1787) și se enunță astfel: *la volum constant presiunea unui gaz variază liniar cu temperatura*:

$$p = p_0 (1 + \beta t^\circ), \quad (153)$$

în care:

p este presiunea gazului la t° ; p_0 — presiunea inițială a gazului; β — coeficientul termic al gazului egal cu α ; t° — temperatura gazului.

Din relația (153) rezultă că la $-273,16^\circ$, 0° și $273,16^\circ$, presiunile gazului sînt 0, p_0 și respectiv $2p_0$.

Correspondența dintre temperaturile și presiunile gazului se reprezintă astfel:

t°, C	$-273,16^\circ$	0°	$273,16$
p, atm	0	p_0	$2p_0$

Figura 97 reprezintă grafic variația liniară a presiunii gazului. Dreapta

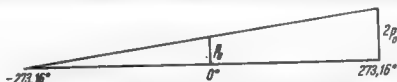


Fig. 97. Reprezentarea grafică a variației presiunii unui gaz în stare perfectă cu temperatura la volum constant.

reprezentativă din figură se numește *izocoră*.

Înlocuindu-se în relația (153) t° cu t_1° și t_2° se obțin relațiile:

$$p_1 = p_0 (1 + \beta t_1^\circ), \quad (154)$$

$$p_2 = p_0 (1 + \beta t_2^\circ), \quad (155)$$

prin împărțirea cărora rezultă:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{1 + \beta t_1^\circ}{1 + \beta t_2^\circ} = \frac{273,16 + t_1^\circ}{273,16 + t_2^\circ}. \quad (156)$$

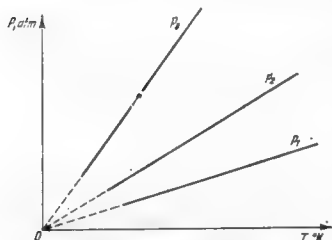


Fig. 98. Reprezentarea grafică în coordonate $p-T$ a izocorelor p_1 , p_2 și p_3 .

Deoarece $273,16 + t_1^\circ = T_1$ și $273,16 + t_2^\circ = T_2$ se poate scrie:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2}, \quad (157)$$

adică *la volum constant presiunile aceleiași mase de gaz în stare perfectă sînt direct proporționale cu temperaturile absolute*.

Figura 98 reprezintă în coordonate $p-T$ izocorele p_1 , p_2 și p_3 care formează o familie de drepte ce trec prin originea sistemului de axe de coordonate, deosebindu-se între ele prin coeficientul lor unghiular.

6.4.1.4. Ecuația gazelor în stare perfectă

Legile gazelor în stare perfectă se pot contopi într-o singură relație numită ecuația gazelor în stare perfectă :

$$pV = p_0 V_0 (1 + \alpha t^\circ). \quad (158)$$

Dacă în această relație α se înlocuiește cu $\frac{1}{273,16}$ și t° cu $T - 273,16$ se poate scrie :

$$\begin{aligned} pV &= p_0 V_0 \left[1 - \frac{1}{273,16} (T - 273,16) \right] = p_0 V_0 \left(1 + \frac{T}{273,16} - \frac{273,16}{273,16} \right) = \\ &= p_0 V_0 \left(1 + \frac{T}{273,16} - 1 \right) = \frac{p_0 V_0 T}{273,16} = p_0 V_0 \alpha T. \end{aligned} \quad (159)$$

Dacă masa gazului în stare perfectă rămâne constantă, produsul $p_0 V_0 \alpha$ este constant, deoarece produsul $p_0 V_0$ este constant, potrivit legii Boyle-Mariotte și α este constant, conform legii lui Gay-Lussac.

Cînd masa gazului este egală cu un mol, volumul său molar la 0° și presiunea de 1 atm este, potrivit legii lui Avogadro, volumul molar V_0 al gazului egal cu 22,4 l.

Dacă produsul $p_0 V_0 \alpha$ se înlocuiește cu litera R se poate scrie :

$$pV = RT, \quad (160)$$

în care R este o constantă fizică universală, independentă de compoziția chimică a gazului, numită constanta R a gazelor. Această literă reprezintă inițiala numelui fizico-chimistului francez Henri Victor Regnault care a studiat cu precădere elasticitatea gazelor și a vaporilor. De aceea R se mai numește constanta lui Regnault.

În timp ce relația (160) reprezintă ecuația unui mol de gaz în stare perfectă, ecuația

$$pV = nRT, \quad (161)$$

reprezintă ecuația a n moli de gaz în stare perfectă.

Valoarea numerică a constantei R se exprimă în litri-atmosfere :

$$R = \frac{1 \text{ atm} \cdot 22,4 \text{ l/mol}}{273,16^\circ \text{K}} = 0,082 \frac{1 \cdot \text{atm}}{\text{mol}^\circ \text{K}} = 0,082 \text{ l} \cdot \text{atm} \cdot \text{grad}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1};$$

în unități ale sistemului internațional (SI) :

$$R_{\text{SI}} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 \cdot 22,4 \text{ m}^3/\text{kmol}}{273,16^\circ \text{K}} = 8,315 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{kmol} \cdot ^\circ \text{K}} = 8,315 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol} \cdot ^\circ \text{K}};$$

în unități ale sistemului C.G.S. :

$$R_{\text{CGS}} = \frac{1,013 \cdot 10^6 \text{ barye} \cdot 22400 \text{ cm}^3/\text{mol}}{273,16^\circ \text{K}} = 8,315 \cdot 10^7 \frac{\text{erg}}{\text{mol}^\circ \text{K}},$$

sau în calorii (caloria fiind egală cu $4,185 \cdot 10^7$ erg):

$$R = \frac{8,315 \cdot 10^7 \text{ erg/mol}^\circ\text{K}}{4,185 \cdot 10^7 \text{ erg}} = \frac{8,315}{4,185 \cdot \text{mol}^\circ\text{K}} = \frac{1,98 \text{ cal}}{\text{mol}^\circ\text{K}},$$

sau

$$R \approx 2 \text{ cal.grd}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Prin urmare, ecuația unui mol de gaz în stare perfectă mai poate fi scrisă:

$$pV = 2T. \quad (162)$$

Raportul dintre constanta R a gazelor și numărul lui Avogadro reprezintă constanta lui Boltzmann (k):

$$k = \frac{R}{N} = \frac{8,315 \cdot 10^3 \text{ J/kmol} \cdot ^\circ\text{K}}{6,022 \cdot 10^{26} \text{ kmol}^{-1}} = 1,38051 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot ^\circ\text{K} = 1,38054 \cdot 10^{-16} \text{ erg} \cdot ^\circ\text{K}.$$

6.4.1.5. Legea presiunilor parțiale

În fiecare dintre cele două recipiente 1 avind aceeași capacitate și aceeași presiune, se află câte un gaz A și B în stare perfectă (fig. 99). Prin manevrarea robinetului 2 gazele se omogenizează. Fiecare gaz trecînd de la presiunea inițială p la presiunea parțială $p/2$, presiunea P a amestecului este egală cu suma presiunilor parțiale ale gazelor componente:

$$P = \frac{P}{2} + \frac{P}{2} = p \quad (163)$$

Altfel spus presiunea P a amestecului gazos este egală, de fapt, cu presiunea inițială p , comună ambelor gaze.

Bizuiindu-se pe fapte experimentale, J. Dalton, a descoperit legea presiunilor parțiale care se enunță astfel: *presiunea unui amestec de gaze în stare perfectă este egală cu suma presiunilor parțiale ale gazelor componente.*

Dacă, de exemplu, se introduce aer într-un recipient la presiune normală și temperatură obișnuită, potrivit legii lui Dalton, presiunea aerului din recipient este egală cu suma presiunilor parțiale ale diazotului, dioxidului și argonului:

$$P_{\text{aer}} = P_{N_2} + P_{O_2} + P_{Ar}.$$

Presiunea parțială a fiecărui gaz din acest amestec este proporțională cu procentul său de volum și cu presiunea amestecului:

$$P_{N_2} = 0,78 \text{ atm}; \quad P_{O_2} = 0,21 \text{ atm}; \quad P_{Ar} = 0,01 \text{ atm}$$

sau

$$P_{N_2} = 592,8 \text{ mm Hg}; \quad P_{O_2} = 159,6 \text{ mm Hg}; \quad P_{Ar} = 7,6 \text{ mm Hg},$$

de unde

$$P_{\text{aer}} = 592,8 \text{ mm Hg} + 159,6 \text{ mm Hg} + 7,6 \text{ mm Hg} = 760 \text{ mm Hg}.$$

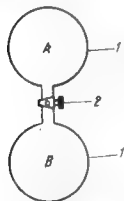


Fig. 99. Verificarea legii lui Dalton privind amestecurile gazease:

1, 1 - baloane de capacitate egală; 2 - robinet.

Dacă se notează cu p presiunea unui amestec de gaze, cu V volumul său, cu V_1, V_2, \dots volumele parțiale și cu n_1, n_2, \dots , numărul molilor din fiecare gaz în parte, se poate scrie :

$$pV_1 = n_1RT, \quad (164)$$

$$pV_2 = n_2RT, \quad (165)$$

$$\dots \dots \dots$$

$$pV = nRT, \quad (166)$$

în care $n = n_1 + n_2 + \dots$

Prin însumarea relațiilor de mai sus se poate scrie :

$$p(V_1 + V_2 + \dots) = (n_1 + n_2 + \dots) RT, \quad (167)$$

de unde

$$V = V_1 + V_2 + \dots \quad (168)$$

ceea ce reprezintă relația prin care se exprimă legea lui *Amagat* : volumul unui amestec alcătuit din gaze în stare perfectă este egal cu suma volumelor parțiale.

6.4.2. GAZE ÎN STARE REALĂ

Comprimându-se dihidrogenul și diazotul la 3 600 atm concentrația primului crește numai de 1 040 de ori și ultimului gaz numai de 710 ori, în loc să crească de 3 600 ori potrivit legii *Boyle - Mariotte*.

Figura 100 reprezintă variația produsului pV cu presiunea. În cazul diazotului acest produs scade inițial și apoi crește, în timp ce în cazul dihidrogenului crește continuu. De aceea dihidrogenul este considerat ca un gaz mai mult decât perfect adică se poate comprima mai mult decât prevede legea *Boyle - Mariotte*. Heliul se comportă ca și dihidrogenul, fiind, de asemenea, un gaz mai mult decât perfect.

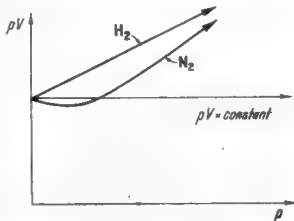


Fig. 100. Reprezentarea grafică a variației produsului pV în raport cu presiunea.

6.4.2.1. Ecuația lui van der Waals

Dacă în ecuația unui mol de gaz în stare perfectă se adaugă pre-

sionii p termenul $\frac{a}{V^2}$ numit corecție a presiunii, iar din volumul V se scade termenul b , numit corecție a volumului, covolum sau cvadruplu al volumului molecular, rezultă ecuația :

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT. \quad (169)$$

Aceste corecții au fost efectuate de van der Waals (1873) și de aceea ecuația respectivă îi poartă numele, aplicându-se atît gazelor reale cît și lichidelor deasupra punctelor lor de fierbere.

Cînd gazul are o presiune mică și un volum mare, corecțiile respective tinzînd către zero, sînt neglijabile, astfel încît ecuația lui van der Waals devine ecuația unui mol de gaz în stare perfectă:

$$(p + 0)(V - 0) = RT, \quad (170)$$

care este un caz particular al ecuației precedente.

Prin efectuarea înmulțirilor, prin ordonarea termenilor în raport cu puterile descrescătoare ale lui V și prin împărțire cu p ecuația lui van der Waals devine:

$$V^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)V^2 + \frac{a}{p}V - \frac{ab}{p} = 0, \quad (171)$$

fiind de gradul trei în V . Coeficienții fiind reali, ecuația de mai sus are una sau trei rădăcini reale. De aceea, în funcție de temperatură, pentru o presiune dată, gazul are unul sau trei volume.

Figura 101 reprezintă izotermele dioxidului de carbon la diferite temperaturi. În abscisă se iau volumele gazului și în ordonată presiunile.

La 100° gazul are un volum V relativ mare, astfel încît corecțiile de presiune și volum sînt foarte mici, practic neglijabile, astfel încît izoterma respectivă este o ramură de hiperbolă echilaterală.

La 50° corecțiile de presiune și volum fiind aproape neglijabile, izoterma corespunzătoare se aseamănă cu o hiperbolă echilaterală. Pînă la temperatura de 31° , numită *temperatură critică* a dioxidului de carbon, fiecărei valori a presiunii îi corespunde un singur volum.

Prin temperatură critică se înțelege temperatura deasupra căreia oricît de mare ar fi presiunea exercitată asupra gazului, acesta nu se lichefiază. De aceea deasupra acestei temperaturi izotermele gazului se

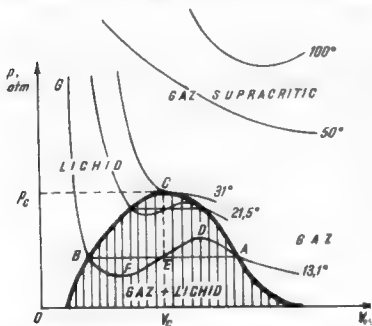


Fig. 101. Reprezentarea izotermelor dioxidului de carbon la diferite temperaturi.

numesc izoterme Boyle-Mariotte, spre deosebire de izoterma de la 31° care se numește izotermă critică. Deasupra punctului critic orice substanță se află în stare de fluid supracritic.

În punctul critic presiunea, volumul și densitatea se numesc presiune critică, p_c , volum critic, V_c și densitate critică, d_c . În punctul critic rădă-

cinile ecuației lui *van der Waals* sînt egale cu volumul critic ($x_1 = x_2 = x_3 = V_c$), astfel încît ecuația lui *van der Waals* mai poate fi scrisă :

$$(V - V_c)^3 = 0. \quad (172)$$

Presiunea critică, volumul critic și temperatura critică se numesc *constante critice*.

Dedesubtul punctului critic, pentru fiecare valoare a presiunii, corespund trei volume pentru același gaz, iar izotermele la diferite temperaturi ($21,5^\circ$, $13,1^\circ$ etc.) se numesc izoterme *van der Waals*.

Lichefierea dioxidului de carbon la $13,1^\circ$ a fost studiată de fizicianul englez *Thomas Andrews* (1869). Ea începe în punctul *A* și ia sfîrșit în punctul *B*, presiunea fiind egală în ambele puncte. Dacă dioxidul de carbon lichefiat este comprimat în continuare, izoterma de la $13,1^\circ$ este continuată de porțiunea *BG* care este aproape paralelă cu axa presiunilor. Suprafața hașurată în figură reprezintă domeniul în care CO_2 gazos și CO_2 lichefiat coexistă. În acest domeniu sistemul fiind eterogen, ecuația lui *van der Waals* nu se poate aplica.

6.4.2.2. Lichefierea gazelor

Pînă în 1869, cînd *T. H. Andrews* a reușit să lichefieză CO_2 , gazele erau grupate în două categorii : *lichefiabile* (coercibile) și *nelichefiabile* (necoercibile). După această realizare s-a demonstrat pe cale experimentală că deasupra punctului său critic nici un gaz nu poate fi lichefiat, oricît de mare ar fi presiunea exercitată asupra sa.

Lichefierea gazelor poate fi efectuată prin *comprimare*, *răcire*, *comprimare-răcire* și *detentă*.

Prin comprimare se lichefiază numai acele gaze ale căror temperaturi critice sînt superioare celei obișnuite, ca în exemplul dioxidului de carbon, a cărui temperatură critică este de 31° .

Unele gaze se lichefiază numai prin răcire ca, de exemplu, dioxidul de sulf, cînd este răcit la -10° .

Prin comprimare-răcire fizico-chimistul englez *Michael Faraday* a lichefiat toate gazele cunoscute pînă la el, cu excepția dihidrogenului dioxidului de carbon, metanului etc.

Prin *detentă* (destindere) *un gaz trece brusc de la presiune ridicată și volum mic la presiune joasă și volum mare*. Dacă detenta are loc la temperatura obișnuită, toate gazele se răcesc, în afară de dihidrogen și heliu care se încălzesc. Răcirea unui gaz în cursul detentei poartă numele de efect *Joule-Thomson de răcire*, iar încălzirea dihidrogenului și heliului se numește efect *Joule-Thomson de încălzire*. Dihidrogenul și heliul pot fi și ele răcite, cu condiția ca detenta acestora să aibă loc la temperaturi cît mai joase.

Fiind numită uneori și *cea de a patra stare de agregare a materiei*, plasma este un gaz ionizat, în a cărui unitate de volum numărul ionilor pozitivi este egal sau aproape egal cu cel al ionilor negativi. Această denumire i-a fost dată de fizico-chimistul american Irving Langmuir (1929), neavînd nici o legătură cu plasma celulară (citoplasma).

Plasma reprezintă cea mai răspîndită formă de existență a materiei, alcătuiind 99% din substanța întregului univers. Stelele, nebuloasele, ionosfera, aurorele polare, fulgerele și flăcările, ale căror temperaturi sînt foarte înalte, sînt formate din plasmă.

Gradul de ionizare¹ în gazele rarefiate din tuburile necesare pentru descărcări electrice este sub 10^{-4} , în ionosferă mult mai mic, iar în spațiul interstelar aproape nul. Pe de altă parte în stele gazele componente sînt foarte condensate și ionizate integral, astfel încît gradul de ionizare este egal cu unitatea.

Densitatea ionilor pe cm^3 este în stelele obișnuite de ordinul 10^7 , iar în stelele albe, pitice, de ordinul 10^{32} .

Cu ajutorul plasmei energeticienii întrevăd posibilitatea dirijării reacțiilor termionice. În acest scop trebuie realizate simultan două condiții: o temperatură a plasmei de $3 \cdot 10^8 - 10^9$ grade și o densitate de $3 \cdot 10^{11}$ ioni pe cm^3 . Fiecare dintre aceste condiții a fost realizată în parte, urmînd ca în viitorul apropiat să fie realizate și simultan.

Tuburile fluorescente, tuburile cu catod rece, laserul cu gaz, motorul magnetohidrodinamic cu plasmă și plasmatronul (cuțitul electric) sînt principalele aplicații ale plasmei în tehnica actuală. De exemplu, plasmatronul se utilizează în sudura autogenă a metalelor și la tăierea metalelor foarte dure, iar motorul magnetohidrodinamic servește la propulsarea rachetelor în cosmos.

7

NOȚIUNI DE CINETICĂ CHIMICĂ

În reacția $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2 \text{HI}$ viteza v_1 a reacției de formare a HI este proporțională cu produsul concentrațiilor molare ale celor două substanțe care interacționează:

$$v_1 = k_1 [\text{H}_2] [\text{I}_2],$$

¹ Gradul de ionizare este raportul dintre numărul ionilor n_i și numărul total n_t al particulelor dintr-un cm^3 de gaz:

$$g_i = \frac{n_i}{n_t} \cdot \quad (173)$$

k_1 fiind o constantă de proporționalitate numită *constantă de viteză a reacției*: $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2 \text{HI}$, în care $[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = 1$.

În cursul disociației termice a HI :



viteza de reacție v_2 este:

$$v_2 = k_2 [\text{HI}]^2$$

în care k_2 este constanta de viteză a reacției: $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$.

La echilibru:

$$v_1 = v_2,$$

sau:

$$k_1 [\text{H}_2] [\text{I}_2] = k_2 [\text{HI}]^2,$$

de unde

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] [\text{I}_2]}.$$

Cînd temperatura este constantă, raportul $\frac{k_1}{k_2}$ este constant și egal cu constanta K de echilibru:

$$\frac{k_1}{k_2} = K. \quad (174)$$

Echilibrul chimic de mai sus este un echilibru *dinamic*, formarea HI și disociația sa termică avînd loc cu aceeași viteză.

7.1. LEGEA ACȚIUNII MASELOR

Cercetătorii norvegieni, matematicianul C. M. Guldberg și chimistul P. Waage, au descoperit în 1864 legea acțiunii masei, numită de aceea și legea Guldberg și Waage: *la echilibru chimic între produsul concentrațiilor substanțelor rezultate și produsul concentrațiilor substanțelor intrate într-o reacție chimică există un raport constant*. De exemplu, în cazul disociației termice a apei și a carbonatului de calciu:



constantele de echilibru sînt:

$$K = \frac{[\text{H}_2]^2 [\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} \text{ și}$$

$$K = \frac{[\text{CaO}] [\text{CO}_2]}{[\text{CaCO}_3]}.$$

În cazul reacției reversibile generale :



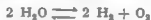
constanta de echilibru este :

$$K = \frac{[L]^l [M]^m \dots}{[A]^a [B]^b \dots} \quad (175)$$

Cind reacția chimică are loc în fază gazoasă concentrațiile molare pot fi înlocuite cu presiunile parțiale, deoarece acestea din urmă sînt proporționale cu concentrațiile. De exemplu, în cazul disociației termice a HI, înlocuindu-se K prin K_p se poate scrie :

$$K_p = \frac{p_{H_2} \cdot p_{I_2}}{p_{HI}^2}$$

Echilibrele chimice în fază gazoasă sînt de două feluri : *fără și cu variația numărului de molecule* (moli). În primul caz în ambii membri ai ecuației chimice numărul moleculelor (moli) este același, ca de exemplu, în sinteza HI. Dintre reacțiile cu variația numărului de molecule (moli) se menționează disociația termică a apei :



a tetroxidului de diazot :



și a moleculelor I_2 în atomi de I :



Înlocuindu-se în reacțiile de mai sus K prin K_p și concentrațiile molare ale substanțelor prin presiunile lor parțiale, se poate scrie :

$$K_p = \frac{p_{H_2}^2 \cdot p_{O_2}}{p_{H_2O}^2} ; \quad K_p = \frac{p_{NO_2}^2}{p_{N_2O_4}} ; \quad K_p = \frac{p_I^2}{p_{I_2}}$$

7.2. VITEZA DE REACȚIE

Prin viteză de reacție se înțelege numărul moleculelor transformate chimic în unitatea de timp.

După cum s-a amintit mai înainte, viteza de reacție este proporțională cu produsul concentrațiilor substanțelor care interacționează chimic. Pe de altă parte interacțiunea chimică a moleculelor este condiționată de

ciocnirea dintre ele, iar frecvența ciocnirilor, adică numărul lor în unitatea de timp, este proporțională cu produsul concentrațiilor.

Reacția în care o moleculă A se descompune în două molecule diferite B și C :



se numește *monomoleculară* (de ordinul I). La temperatură constantă viteza reacției este proporțională cu concentrația substanței A. Odată cu micșorarea [A] viteza de reacție descrește, tinzind către zero :

$$v = - \frac{dA}{dt}, \quad (176)$$

sau

$$- \frac{dA}{dt} = k [A], \quad (177)$$

în care k este constanta de viteză. Notindu-se cu n_0 și n numărul moleculelor la momentul inițial ($t = 0$) și respectiv la momentul t și separându-se variabilele, se poate scrie :

$$- \frac{dn}{dt} = k dt, \quad (178)$$

Prin integrare între limitele n_0 și n și respectiv zero și t :

$$- \int_{n_0}^n \frac{dn}{dt} = k \int_0^t dt, \quad (179)$$

se obține :

$$\ln n = - kt + C, \quad (180)$$

în care C este o constantă de integrare. Se obține astfel o ecuație exponențială :

$$n = n_0 e^{-kt}, \quad (181)$$

în care e este baza logaritmilor neperieni ($2 < e < 3$).

Prin urmare, la o creștere a timpului în progresie aritmetică numărul moleculelor din substanța A descrește în progresie geometrică. Dezintegrarea radioactivă și descompunerea moleculelor de pentoxid de diazot în dioxid de diazot și dioxid :



sînt exemple de reacții monomoleculare.

Cînd interacționează două molecule A și B reacția se numește *bimoleculară* (de ordinul al II-lea). În acest caz viteza de reacție este :

$$v = k[A] [B].$$

Un exemplu de reacție bimoleculară este descompunerea termică a HI în dihidrogen și diiod :



deoarece

$$v_1 = k_1 [\text{HI}]^2$$

ordinul reacției este 2.

În reacția :



a cărei viteză de reacție este :

$$v = k [\text{A}]^a [\text{B}]^b [\text{C}]^c$$

ordinul total al reacției $a + b + c$.

Cînd interacționează trei molecule A, B, C, reacția se numește *trimoleculară*. Probabilitatea unei ciocniri trimolecularare fiind aproape de o mie de ori mai mică decît a unei ciocniri bimolecularare, în condiții identice de presiune și temperatură, existența unor reacții mai mult decît trimolecularare este de neconceput.

Un exemplu de reacție trimoleculară este oxidarea oxidului de azot la dioxid de azot :



7.2.1. FACTORI CARE DETERMINĂ VITEZA DE REACȚIE

Viteza de reacție este influențată atît de compoziția chimică și de starea de agregare a reactanților, cit și de temperatură, presiune, catalizatori și de unele raze ionizante ca, de exemplu razele ultraviolete, X și radioactive.

7.2.1.1. Temperatura

Conform regulii lui van 't Hoff, viteza de reacție se dublează și chiar se triplează pentru fiecare creștere a temperaturii cu 10° . La unele substanțe macromoleculare viteza de reacție crește și mai mult cu temperatura. De exemplu, viteza de denaturare a ovalbuminei, pentru fiecare creștere a temperaturii cu 10° , se mărește de circa 50 de ori. La *poichiloterme* (gr. *poichilos*, diferit + gr. *thermos*, cald), temperatura corpului este influențată de temperatura mediului înconjurător, deoarece mecanismele fiziologice de termoreglare lipsesc sau sînt foarte puțin dezvoltate. În acest grup intră animalele așa-zise cu sînge rece : nevertebrate, pești,

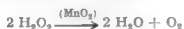
broaște și reptile. La *homeoterme* (gr. *homoios*, același + *thermos*) temperatura corpului rămâne aproape constantă, nefiind influențată de cea a mediului înconjurător, deoarece astfel de animale au unele mecanisme de termoreglare foarte dezvoltate. Din acest grup fac parte animalele așa-zise cu sînge cald (păsările și mamiferele).

Păstrarea alimentelor perisabile la temperaturi joase se datorește faptului că la astfel de temperaturi, apa din alimentele respective îngheață, viteza reacțiilor de descompunere descrește și denaturarea nu poate avea loc.

7.2.1.2. Catalizatorii

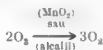
Chimistul suedez Jakob Jöns Berzelius a introdus în 1836 noțiunea de *cataliză* (gr. *katalysis*, descompunere). Acesta susținea că *un catalizator este o substanță care, fiind prezentă în cantități foarte mici și uneori chiar înfime, determină reacția dintre anumite substanțe reactante*. În general, numărul reacțiilor catalizate este foarte mare în raport cu cel al reacțiilor necatalizate. Este foarte plauzibil ca și acestea din urmă să fie, de fapt, catalizate, însă catalizatorii respectivi să nu fie cunoscute încă.

Definiția lui Berzelius, axată pe concepția idealistă, potrivit căreia catalizatorii ar exercita o „acțiune la distanță” asupra reactanților, a fost reconsiderată ulterior, susținându-se că, de fapt, catalizatorii participă efectiv la reacții, regenerându-se însă cantitativ și calitativ la sfîrșitul acestora. De exemplu, dioxidul de mangan în cantități *nestoechiometrice* catalizează descompunerea peroxidului de dihidrogen :



regenerindu-se cantitativ și calitativ la sfîrșitul reacției.

Chimistul german Wilhelm Ostwald susținea în 1894 că *un catalizator este o substanță care mărește viteza unei reacții*. Potrivit definiției sale, Ostwald considera că, de fapt, reacțiile au loc și în absența catalizatorilor însă într-un interval de timp mai lung. Altfel spus catalizatorii înlesnesc numai reacții *termodinamic posibil*e, adică acele reacții care se desfășoară și în absența catalizatorilor dar cu viteze mai mici. De exemplu, ozonul se transformă în dioxidigen în prezența dioxidului de mangan sau a alcaliilor :



Transformarea dioxidigenului în ozon nu poate fi catalizată, necunoscându-se încă substanța care ar putea să îndeplinească rolul de catalizator, deoarece în acest caz ar trebui să creeze energie din nimic, contraziindându-se astfel legea conservării energiei.

Un catalizator grăbește numai stabilirea unui echilibru chimic, neputînd nici să-l deplaseze și nici să schimbe valoarea constantei *K* de echilibru.

Referindu-se la *mecanismul catalizei*, Svante Arrhenius, susținea în 1889 că moleculele care interacționează chimic au o cantitate de energie, numită *energie de activare* (E), superioară celei medii, care figurează în ecuația exponențială ce-i poartă numele :

$$k = A_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (182)$$

în care : k este constanta de viteză (viteza specifică); A_0 — un factor de proporționalitate; R — constanta universală, egală cu $8,315 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{kmol}^\circ \text{K}}$; T — temperatura absolută.

Catalizatorii micșorează energia de activare a reacțiilor. De exemplu, energia de activare a reacției ($2\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$) fiind de 44,3 kcal/mol, este micșorată de Au la 25 kcal/mol și de Pt la 14 kcal/mol. Energia de activare a reacției ($2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$) fiind de 18 kcal/mol, este micșorată de Pt la 12 kcal/mol și de *catalază*¹ la 5,5 kcal/mol.

Orice catalizator este *specific*, adică acționează totdeauna asupra aceluiași *substrat*.

Cînd substratul și catalizatorul se află în aceeași stare de agregare, cataliza se numește *omogenă*. Aceasta, la rîndul ei, este de două feluri : *omogenă în fază gazoasă și omogenă în fază lichidă*.

Un exemplu de cataliză omogenă în fază gazoasă este oxidarea dioxidului de sulf la trioxid în prezența oxizilor de azot, folosită la fabricarea H_2SO_4 . În această reacție SO_2 este oxidat la SO_3 pe seama dioxidului de azot care este redus la oxid de azot :



care este, la rîndul lui, oxidat de dioxigenul din aer la dioxid de azot :



Un exemplu de cataliză omogenă lichidă este obținerea etilenei din sulfat acid de etil prin acțiunea catalizatorului H_2SO_4 asupra substratului format din $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

În cataliza eterogenă catalizatorul este de regulă în stare solidă și substratul în altă stare de agregare.

Pe suprafața catalizatorilor în stare solidă sînt adsorbiți atomi, ioni sau molecule din mediul înconjurător.

Substanțele care grăbesc stabilirea echilibrului chimic se numesc catalizatori *pozitivi* (propriu-ziși), spre deosebire de alte substanțe care o întîrzie, numindu-se catalizatori *negativi* (inhibitori).

De exemplu, hidrochinona, alcoolul benzilic și manitolul sînt inhibitori ai oxidării ionului sulfat la ion sulfat.

¹ Catalaza este o enzimă care catalizează descompunerea peroxidului de dihidrogen în apă și dioxigen. Se cunosc : catalaza sanguină, catalaza salivară etc.

Catalizatorul reacționează cu moleculele A sau B ale substratului, dînd produși intermediari. De exemplu, în reacția necatalizată :



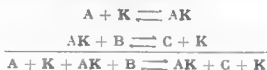
catalizatorul K reacționează cu A în următoarea reacție parțială, dînd produsul intermediar AK :



care interacționează, la rîndul său, cu reactantul B :



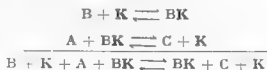
Vitezele reacțiilor parțiale de mai sus sînt mai mari decît cea a reacției necatalizate. Însurindu-se reacțiile parțiale, rezultă :



sau



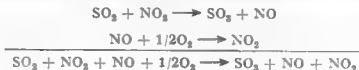
Cînd catalizatorul ar fi reacționat cu B :



sau



De exemplu, oxidarea SO_2 la SO_3 în prezența NO_2 se reprezintă astfel :



sau



Teoria centrelor active, elaborată de J. B. Taylor în 1926, susține că activitatea catalitică este concentrată numai în anumite puncte de pe suprafața catalizatorului numite *centre active*. S. Z. Roghinski a subliniat în 1930 că în astfel de centre există părți eterogene din rețeaua cristalină a catalizatorului (muchii sau colțurile cristalelor submicroscopice).

Potrivit teoriei lui Irving Langmuir (1916), în cataliza eterogenă reacția se produce la nivelul centrelor de pe suprafața catalizatorului (fig. 102), unde sînt adsorbiți atomii, ionii sau moleculele substratului.

Adsorbția este de două feluri : prin forțe van der Waals și activată care se mai numește *chimiosorbție* sau *chemosorbție*.

Adsorbția prin intermediul forțelor van der Waals este instantanee și se produce la temperaturi joase. De exemplu, adsorbția pe Cr_2O_3 a dioxidului sau a diazotului are loc la -183° cu degajarea unei cantități de căldură de 4 kcal/mol.

Adsorbția activată este lentă și în cursul ei se degajă o cantitate de căldură mai mare decât în adsorbția prin forțe van der Waals, datorită interacțiunii chimice a atomilor din centrele active cu moleculele reactanților. Chimiosorbția se produce în cataliza eterogenă, fiind urmată de desorbție care înseamnă desprinderea produșilor de reacție din centrele active și răspindirea lor în substrat.

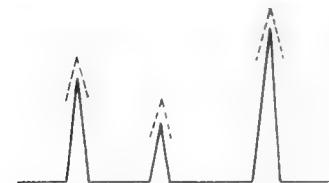


Fig. 102. Adsorbția atomilor, ionilor sau moleculelor substratului la nivelul centrelor active.

Activitatea unor catalizatori poate fi mărită prin adăugarea unor substanțe numite *promotori* (activatori). De exemplu, aluminatul de potasiu 2% este un activator al fierului redus în cursul sintezei amoniacului. Mai precis, în sinteza acestuia se utilizează catalizatorul A. Mittasch, alcătuit din Fe_3O_4 topit, în care se adaugă cantități mici de K_2O și Al_2O_3 . Catalizatorul este, de fapt, fierul redus de dihidrogenul intrat în reacție ($\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons 3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}$), iar aluminatul de potasiu provine din interacțiunea Al_2O_3 cu K_2O .

Activitatea unor catalizatori poate fi micșorată sau chiar anihilată prin blocarea centrelor lor active. De exemplu, H_2S , PH_3 și AsH_3 reacționează cu atomii de la suprafața catalizatorilor, formându-se compuși și blocându-se centrele active. Deoarece gazele amintite au o comportare similară otrăvurilor, fenomenul se numește „otrăvirea” catalizatorilor.

Principalele reacții catalizate și catalizatorii utilizați sînt:

— reacții de *hidrogenare*: trecerea oleinei în stearină în prezența Ni redus; trecerea aldehydelor în acizii carboxilici corespunzători în prezența ZnO , MnO etc.;

— reacții de *oxidare* cu dioxigen atmosferic sau cu dioxigen pur: trecerea dioxidului de sulf în trioxid în prezența V_2O_5 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 etc.; trecerea metanolului în metanal (aldehidă formică) în prezența Pt pe suport;

— reacții de *hidroliză*: trecerea amidonului și celulozei în glucoză în prezența H_2SO_4 diluat;

— reacții de *cracare*: trecerea petrolului în alcani gazoși (CH_4 , C_2H_6 etc.) și benzine în prezența silicaturii de aluminiu;

— reacții de *polimerizare*: trecerea acetilenei în vinilacetilenă în prezența sărurilor de Cu monovalent și în benzen în prezența unui catalizator pe bază de Ni.

Catalizatorii sînt prezenți și în organismele vii. În acest caz cataliza se numește *biocataliză*, iar catalizatorii respectivi poartă numele de *biocatalizatori*. În grupul biocatalizatorilor intră *vitaminele*, *hormonii* și *enzimele* (fermenții).

În organismele vii mai ales enzimele sînt activate de anumite elemente care există în cantități foarte mici sau chiar infime și, de aceea, se numesc *oligoelemente* (microelemente): F, Br, I, As, Si, B, Cu, Mg, Zn, Al, Pb, Ti, Mo, Mn, Fe, Co, Ni etc.

Unele raze ionizante înlesnesc desfășurarea unor reacții chimice, fără a avea însă rol catalitic. De exemplu, în timp ce la lumină difuză formarea HCl din H_2 și Cl_2 este lentă, la lumină solară această reacție este explozivă. Combinarea H_2 cu Cl_2 are loc prin intermediul unor reacții numite *înlănțuite*. Prima etapă a reacției este *fotochimică* și are loc sub influența razelor ultraviolete solare :



Atomii de Cl reacționează cu moleculele de dihidrogen, formîndu-se HCl, și H atomic :



Atomii de H reacționează cu moleculele de diclor, luînd naștere HCl și Cl atomic :



Reacția înlănțuită se desfășoară în continuare, conform schemelor $b + c$, sub forma unui „lanț de reacții” care poate fi uneori întrerupt prin „reacții de întrerupere” ($H + H \rightarrow H_2$ și $Cl + Cl \rightarrow Cl_2$).

Pentru fiecare moleculă Cl_2 , activată inițial, ia naștere un lanț de 10^5 molecule de HCl.

Reacțiile înlănțuite se desfășoară și sub acțiunea razelor infraroșii și chiar sub acțiunea unor catalizatori.

Teoria reacțiilor înlănțuite a fost elaborată de N. N. Semionov, C. J. Hinshelwood, L. Pauling, S. Z. Roghinski, F. F. Volkenstein etc.

7.2.1.3. Principiul lui Le Chatelier

Numit și „principiul celei mai mici constrîngerii”, acest principiu se aplică echilibrilor chimice, enunțîndu-se astfel : *cînd una dintre condițiile care determină un echilibru chimic se schimbă, echilibrul este deplasat astfel încît tinde să anihileze schimbarea respectivă.*

Principalele condiții care determină un echilibru chimic sînt : *concentrația, temperatura și presiunea.*

Referitor la influența concentrației, poate fi dată ca exemplu reacția de combinare a dihidrogenului cu diiodul, reprezentată prin ecuația chimică :



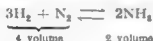
La creșterea $[H_2]$ sau $[I_2]$ echilibrul chimic de mai sus se deplasează în sensul săgeții de sus, cu o creștere corespunzătoare a $[HI]$; în caz contrar echilibrul respectiv se deplasează invers, odată cu disociația termică a cantității de HI în exces.

Cind temperatura crește, cantitatea de căldură în exces este consumată. De exemplu, prin creșterea temperaturii disociația termică a clorurii de amoniu :



este favorizată, echilibrul chimic deplasându-se spre dreapta, deoarece creșterea temperaturii determină o creștere mai mult a vitezei reacției directe și mai puțin a vitezei reacției inverse.

Cind reactanții sînt în stare gazoasă, echilibrul chimic este determinat și de presiune. De exemplu, în sinteza amoniacului :



reacția directă (\rightarrow) este favorizată de creșterea presiunii, iar reacția inversă (\leftarrow) de micșorarea acesteia.

În reacția de oxidare a diazotului la oxid de azot :



numărul molilor reactanților fiind egal cu cel al produșilor de reacție, echilibrul chimic nu este influențat de variația presiunii. Prin urmare, *echilibrul chimic* este influențat de variația presiunii numai cind volumul V al produșilor de reacție este mai mic decît suma volumelor $v_1 + v_2$ ale gazelor reactante ($V < v_1 + v_2$).

8

NOȚIUNI DE TERMODINAMICĂ CHIMICĂ

8.1. DISOCIAȚIA TERMICĂ

Prin încălzire unele substanțe ca, de exemplu : H_2O , NH_4Cl și CaCO_3 se descompun în substanțe mai simple decît ele care prin răcire se recombina, refăcîndu-se substanțele inițiale :



Descompunerea unei substanțe prin încălzire în două substanțe mai simple decît ea care se recombina prin răcire se numește disociație termică.

Gradul de disociație termică α este raportul dintre numărul moleculelor sau molilor disociați și numărul lor inițial. De exemplu, dacă dintr-o sută de molecule sau moli de substanță disociază termic 35 de molecule sau moli, valoarea lui α este :

$$\alpha = \frac{35}{100} = 0,35 = 35\%,$$

fiind cuprinsă între 1% și 100%.

Reacția metalelor alcaline (M^I) cu apa :



carbonatarea CaO :



și oxidarea oxidului de azot la dioxid :



sint exemple de reacții în care se degajă căldură și, de aceea, se numesc *reacții exoterme*.

Disociația termică a $CaCO_3$:



și descompunerea termică a HgO :



sint exemple de reacții în care căldura este absorbită și de aceea se numesc *reacții endoterme*.

Efectul termic (căldura de reacție) este cantitatea de căldură degajată sau absorbită într-o reacție chimică. Căldura de reacție depinde de compoziția chimică a reactanților. De exemplu, căldura reacției :



este de aproape 12 ori mai mare decât cea a reacției :



Căldura de reacție depinde, de asemenea, de starea de agregare a reactanților, de temperatură și de presiune. Ea se reprezintă în cal(kcal)/mol de substanță formată sau descompusă în reacție.

Cind reactanții și produșii de reacție sint în stare gazoasă, căldura de reacție este : *sub presiune constantă* (ΔH) și *sub volum constant* (ΔE).

În general $\Delta H > \Delta E$, deoarece :

$$\Delta H = \Delta E + p \Delta V \Delta n, \quad (183)$$

în care : p este presiunea ; V — variația volumului V al unui mol de gaz, considerat în stare perfectă, care se degajă în reacție ; n — variația numărului n al molilor de gaz în unitatea de volum.

Cele două feluri de călduri de reacție sint egale între ele :

$$\Delta H = \Delta E, \quad (184)$$

numai cind : — variația volumului este nulă ($\Delta V = 0$), reacției și produșii de reacție fiind solizi sau lichizi;

— numărul molilor de gaz rămâne constant în cursul reacției ($\Delta n = 0$)

Într-o reacție exotermă cantitatea de căldură degajată este precedată de semnul minus (—), iar cea absorbită într-o reacție endotermă de semnul plus (+).

Determinarea căldurilor de reacție se poate face pe cale *calorimetrică*.

O ecuație termochimică este acea ecuație chimică în care se menționează cantitatea de căldură degajată sau absorbită, precizindu-se și starea de agregare : *gazoasă* (g), *lichidă* (l), *solidă* (s) și pentru soluția apoasă (aq). De exemplu, oxidarea sulfului la dioxid de sulf se reprezintă astfel :



Căldură de formare se numește căldura de reacție în care se formează o substanță compusă direct din elemente. De exemplu, căldura de formare a apei în stare lichidă :



este mai mare decît căldura ei de formare în stare de vapori :



Căldura de formare în cazul compușilor organici se determină, măsurîndu-se *căldura de ardere* (de combustie) prin intermediul *bombei calorimetrice*.

Căldura molară de ardere este produsul dintre căldura de ardere a unui gram de substanță și masa ei moleculară.

Tabela 17 cuprinde căldurile de formare ale unor compuși anorganici și tabela 18 căldurile de formare și cele de ardere ale unor substanțe anorganice și organice.

Tabela 17

Căldurile de formare ale unor compuși anorganici

Compus	Stare de agregare	<i>t</i> , C	Căldură de formare, kcal/mol	Compus	Stare de agregare	<i>t</i> , C	Căldură de formare, kcal/mol
H ₂ O	<i>l</i>	25	— 136,62	Na ₂ O	<i>s</i>	18	— 99,45
H ₂ O	<i>g</i>	25	— 115,60	NaOH	<i>s</i>	18	— 101,96
SO ₂	<i>g</i>	18	— 70,92	NaCl	<i>s</i>	18	— 98,33
NH ₃	<i>g</i>	18	— 11,00	MgO	<i>s</i>	18	— 146,00
NH ₃	<i>l</i>	18	— 16,07	CaO	<i>s</i>	18	— 151,70
NH ₄ Cl	<i>s</i>	18	— 74,95	Fe ₂ O ₃	<i>s</i>	18	— 198,50
CO	<i>g</i>	25	— 26,42	Fe ₃ O ₄	<i>s</i>	18	— 266,90
CO ₂	<i>g</i>	25	— 94,05	FeS	<i>s</i>	18	— 23,10

**Căldurile de formare și cele de ardere ale unor substanțe
anorganice și organice**

Substanțe	Starea de agregare	<i>t</i>	Căldura de formare, kcal mol	Căldura de ardere, kcal mol
H ₂	<i>g</i>	25	0	68,32
C (grafit)	<i>s</i>	25	0	94,05
CH ₄	<i>g</i>	25	— 17,89	212,80
C ₂ H ₄	<i>g</i>	25	— 20,24	372,82
C ₂ H ₂	<i>g</i>	25	12,50	337,23
C ₆ H ₆	<i>l</i>	25	11,72	780,98
CH ₂ O	<i>g</i>	25	— 28,18	131,10
CH ₃ OH	<i>l</i>	25	57,00	182,58
C ₂ H ₅ OH	<i>l</i>	25	66,35	327,22
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	<i>s</i>	25	— 580,80	1 765,90
C ₆ H ₅ NH ₂	<i>l</i>	25	7,2	826,10

8.2. ENERGIA INTERNĂ ȘI ENTALPIA

Prin *energie internă E* se înțelege cantitatea de energie dintr-un mol de substanță. *Entalpia H* este energia internă plus produsul pV dintre presiune și volum :

$$H = E + pV. \quad (185)$$

Variația ΔH a entalpiei unui sistem chimic este :

$$\Delta H = \Delta E + p\Delta V, \quad (186)$$

în care $p\Delta V$ este lucrul mecanic efectuat de sistemul respectiv. În cazul când variază și numărul n al molilor din unitatea de volum, lucrul mecanic este $p\Delta V\Delta n$.

Căldura molară este cantitatea de căldură necesară pentru ridicarea temperaturii cu 1° a unui mol de substanță.

La gaze căldura molară este: sub presiune constantă (C_p) și sub volum constant (C_v).

La gazele perfecte $C_p - C_v \approx R$ (2 cal), iar la solide și lichide : $C_p \approx C_v$.

Căldura de reacție sub presiune constantă, ΔH , este egală cu diferența dintre suma entalpiilor produșilor de reacție (ΔH_2) și suma entalpiilor reactanților (ΔH_1) :

$$\Delta H = \Delta H_2 - \Delta H_1, \quad (187)$$

iar căldura de reacție sub volum constant, ΔE , este egală cu diferența dintre suma energiilor interne ale produșilor de reacție (ΔE_2) și suma energiilor interne ale reactanților (ΔE_1) :

$$\Delta E = \Delta E_2 - \Delta E_1. \quad (188)$$

8.3. LEGEA LUI HESS

Această lege, descoperită de G. H. Hess în 1840, se mai numește și legea aditivității căldurilor de reacție și se enunță astfel: *căldura de reacție este aceeași indiferent dacă reacția are loc într-una sau mai multe etape consecutive, plecând de la aceleași substanțe inițiale și ajungând la aceleași substanțe finale*. De exemplu, CO_2 se formează fie prin arderea carbonului într-o singură etapă:

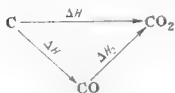
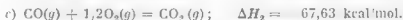


Fig. 103. Reprezentarea schematică a legii lui Hess în cazul oxidării carbonului la CO_2 .

sau în următoarele etape consecutive:



Potrivit legii lui Hess, căldura de reacție, ΔH , este egală cu suma căldurilor de reacție, $\Delta H_1 + \Delta H_2$, din cele două etape consecutive:

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2, \quad (189)$$

sau

$$-94,05 \text{ kcal/mol} = (-26,42 \text{ kcal/mol}) + (-67,63 \text{ kcal/mol}).$$

Legea lui Hess confirmă principiul conservării energiei. Figura 103 reprezintă aplicarea legii lui Hess în oxidarea carbonului la dioxid de carbon.

9

NOȚIUNI DE ELECTROCHIMIE

9.1. TEORIA DISOCIAȚIEI ELECTROLITICE

În timp ce transportul curentului electric în metale se datorește electronilor mobili din rețelele metalice, în electroliți are loc prin intermediul ionilor. Pentru aceasta electroliții trebuie să fie în stare dizolvată, exceptându-se majoritatea sărurilor și bazele tari care, fiind alcătuite din ioni, conduc curentul electric și în stare topită. Trebuie subliniat faptul că majoritatea sărurilor și bazele tari în stare cristalină nu conduc curentul electric, deoarece n-au electroni mobili ca metalele, ci ionii lor, prezenți în nodurile lor reticulare, au doar un singur grad de libertate: mișcarea vibratorie în jurul unor poziții medii de echilibru. Prin topire sau prin dizolvare rețelele cristaline sînt anihilate, ionii acestora sînt eliberați în topiturile sau soluțiile respective, astfel încît ambele feluri de substanțe devin bune conducătoare de curent electric.

Referindu-se la electroliți, Svante Arrhenius, și-a axat teoria sa cu privire la disociația electrolică (1887) pe constatarea experimentală a fizicianului german F. W. G. Kohlrausch, conform căreia electroconductibilitatea soluțiilor de electroliți crește cu diluția acestora.

Teoria disociației electrolitice este aplicabilă numai în cazul acizilor slabi și bazelor slabe, deoarece unele dintre moleculele polare ale acestor electroliți interacționând cu dipolii apei, ionizează. Altfel spus legăturile covalente polare din unele molecule ale electroliților amintiți se transformă datorită dipolilor apei în legături ionice. De exemplu, $\text{CH}_3\text{—COOH}$ ionizează astfel :



Acizii chiar cînd sînt electroliți tari, ca de exemplu, HCl , conduc curentul electric, numai dacă sînt în prealabil ionizați. Astfel, în timp ce HCl gazos și HCl lichefiat nu conduc curentul electric, HCl în soluție apoasă îl conduce, deoarece în prezența apei ionizează :



Figura 104 reprezintă ionizarea HCl gazos în soluție apoasă.

La dizolvarea HCl gazos în apă dipolii apei sînt atrași în jurul fiecărui pol al moleculei HCl , orientindu-se ca în figura 104, a. Datorită interacțiunii electrice a moleculelor acidului cu moleculele apei electronii legăturii covalente din moleculele acidului se deplasează spre atomii pe care îi unește, iar structura polară a acestuia trece într-o structură ionică (fig. 104, b) : atomii elementelor componente trec în ioni respectivi care, prin hidratare, dau ioni H_3O^+ (fig. 104, c) și $\text{Cl}^- \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (fig. 104, d). Existența ionilor H_3O^+ a fost dovedită cu ajutorul razelor X. Rețeaua cristalină a hidratului acidului percloric $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ este ionică și izomorfă cu cea a percloratului de amoniu $\text{NH}_4^+ \text{ClO}_4^-$. Prin urmare, $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

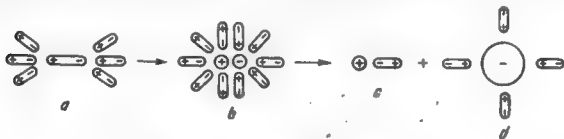


Fig. 104. Ionizarea HCl gazos prin dizolvarea lui în apă.

este, de fapt, perclorat de hidroniu, $\text{H}_3\text{O}^+ \text{ClO}_4^-$. Ionul H^+ în soluție de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ dă ionul de etoxoniu, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2^+$, iar în soluție de NH_3 lichid formează ionul de amoniu NH_4^+ .

Hidratarea ionilor a fost studiată de D. I. Mendeleev, iar ionizarea în solvenți polari neapoși de Ivan Alekseevici Kablukov.

În mod similar electroliți tari ca, de exemplu, HNO_3 și H_2SO_4 care se prezintă în stare lichidă, conduc curentul electric numai dacă sînt mai întii ionizați prin dizolvarea lor în apă :





Teoria disociației electrolitice nu poate fi aplicată în cazul compușilor ionici (majoritatea sărurilor și bazele tari), deoarece acești compuși sînt alcătuiți în toate stările de agregare din ioni. Prin topirea sau prin dizolvarea acestor compuși în apă are loc doar eliberarea ionilor din nodurile reticulare în topituri, respectiv în soluții și nicidecum o ionizare.

Acizii și bazele tari sînt total ionizați în soluție apoasă, spre deosebire de acizii și bazele slabe care sînt ionizați numai în parte.

Ionizarea acizilor este posibilă numai în solvenți *polari* (ionizanți). Acești solvenți sînt lichide alcătuite din molecule polare care interacționează cu moleculele polare ale acizilor, dînd ioni de hidroniu și anionii respectivi. Apa, alcoolii, acetona, acidul acetic și amoniacul lichid sînt exemple de solvenți polari. Capacitatea lor ionizantă se oglindește în *constantă dielectrică* (ϵ) a acestora. De exemplu, apa ($\epsilon = 80$) este mai ionizantă decît acidul formic ($\epsilon = 62$) și acesta mai ionizant decît etanolul ($\epsilon = 25$). Solvenții polari cu o constantă dielectrică mare atrag ionii și de aceea manifestă *ionofilie*, spre deosebire de solvenții *nepolari* care au o constantă dielectrică mică și practic nu atrag ionii. Benzenul ($\epsilon = 2,3$) este un exemplu de solvent nepolar. De aceea solvenții nepolari sînt *ionofobi*. Dacă se dizolvă HCl gazos uscat în C_6H_6 , soluția respectivă nu conduce curentul electric și nici nu reacționează cu Zn.

Figura 105 reprezintă schematic dizolvarea în apă a unui cristal de NaCl și hidratarea ionilor eliberați din rețeaua sa cristalină.

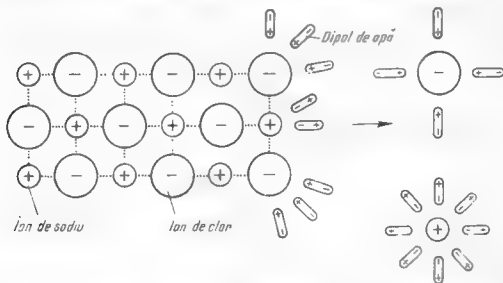


Fig. 105. Reprezentarea schematică a dizolvării în apă a unui cristal de NaCl și a hidratării ionilor eliberați din rețeaua cristalină.

Gradul de ionizare, α , este raportul dintre numărul moleculelor ionizate și numărul moleculelor dizolvate. De exemplu, dacă în soluția unui acid dintr-o sută de molecule dizolvate 92 sînt ionizate, gradul de ionizare α este $\frac{92}{100} = 0,92 = 92\%$, valoarea lui α fiind cuprinsă între 1% și 100%.

Gradul de ionizare depinde în principal de compoziția chimică a electrolitului (tab. 19) și de concentrația soluției, crescând cu diluarea acesteia. După valoarea gradului de ionizare electroliții sînt : *tari*, *slabi* și *intermediari*.

Tabela 19

Gradul de ionizare α al unor electroliți în soluție 0,1 n

Electrolit	α	Electrolit	α
HCl	0,92	NaOH	0,91
HNO ₃	0,92	KOH	0,91
H ₂ SO ₄	0,61	NH ₄ OH	0,85
H ₃ PO ₄	0,28	NaCl	0,85
H ₂ CO ₃	0,017	CH ₃ COONa	0,80
CH ₃ COOH	0,013	ZnSO ₄	0,10
H ₂ S	0,007	HgCl ₂	0,01

În categoria electroliților tari, al căror grad de ionizare este egal sau aproape egal cu unitatea, intră : HCl, HNO₃, H₂SO₄, NaOH, KOH și majoritatea sărurilor; în grupul electroliților slabi, al căror grad de ionizare este sub 0,01 intră HF, H₃PO₄ etc.

9.1.1. LEGEA DILUĂRII

Deoarece între ioni și moleculele neionizate din soluție există un echilibru, ionizarea este un fenomen reversibil. De exemplu, ionizarea amoniacului se desfășoară potrivit ecuației reversibile :



Ionizării acestui electrolit i se poate aplica legea lui Guldberg și Waage :

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{HO}^-]}{[\text{NH}_3][\text{H}_2\text{O}]},$$

în care K se numește *constantă de ionizare*.

În cazul electroliților slabi între gradul de ionizare α și constanta de ionizare K există relația :

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha} = KV \quad (190)$$

în care V este volumul în litri al soluției care conține un mol de electrolit. Această relație reprezintă legea diluării, descoperită de W. Ostwald (1888). Relația de mai sus rezultă, dacă în expresia constantei de ionizare :

$$K = \frac{[\text{A}^+][\text{C}^-]}{[\text{AC}]}, \quad (191)$$

considerindu-se $[A^-] = [C^+] = \frac{\alpha}{V}$ și $[AC] = \frac{1-\alpha}{V}$ se poate scrie :

$$K = \frac{\frac{\alpha}{V} \cdot \frac{\alpha}{V}}{1 - \frac{\alpha}{V}} = \frac{\frac{\alpha^2}{V^2}}{1 - \frac{\alpha}{V}} = \frac{\alpha^2}{V(1 - \alpha)}, \quad (192)$$

sau

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha} = KV.$$

Dacă în relația :

$$K = \frac{\frac{\alpha}{V} \cdot \frac{\alpha}{V}}{1 - \frac{\alpha}{V}},$$

se înlocuiește $\frac{1}{V}$ cu c , se poate scrie :

$$K = \frac{\alpha c \cdot \alpha c}{c(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 c^2}{c(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}, \quad (193)$$

ceea ce reprezintă o expresie similară a legii diluării.

Dacă în relația :

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha} = KV,$$

gradul de ionizare este neglijabil față de 1 se poate scrie :

$$\alpha^2 = KV, \quad (194)$$

sau

$$\alpha = \sqrt{KV} = K'\sqrt{V}, \quad (195)$$

adică gradul de ionizare este proporțional cu rădăcina pătrată a volumului soluției. De exemplu, dacă volumul crește de 4 ori sau de 9 ori, gradul de ionizare crește de două, respectiv de trei ori. Cînd $V \rightarrow \infty$, $\alpha \rightarrow 1$, adică electroliții slabi sînt total ionizați la diluare infinită.

După stabilirea echilibrului chimic valoarea constantei de ionizare rămîne constantă, cu condiția ca temperatura să rămîină aceeași.

9.2. TEORIA LUI P. DEBYE ȘI E. HÜCKEL

Sărurile, de exemplu, în marea lor majoritate, indiferent de starea de agregare, sînt formate din ioni. În stare gazoasă doi ioni încărcăți cu sarcini electrice opuse C^+A^- nu alcătuiesc o moleculă, deoarece legătura dintre ei este doar o atracție electrostatică și nicidecum o legătură covalentă. De aceea în cazul electroliților tari utilizarea termenului de ionizare este nepotrivită, deoarece astfel de fenomen nu are loc.

Electrolizii tari deși se prezintă în soluție numai sub formă de ioni, la concentrații finite, curentul electric este transportat numai de unii dintre ionii respectivi, datorită faptului că *mobilitatea* ionilor scade odată cu creșterea concentrației în urma interacției electrice a ionilor. *Prin mobilitate a ionilor se înțelege viteza lor de deplasare sub influența unei diferențe de potențial de un volt pe cm la 18°.*

P. Debye și E. Hückel în teoria pe care au elaborat-o au explicat scăderea mobilității ionilor în soluții ale electrolizilor tari de concentrație finită, ca fiind determinată de acumularea în jurul fiecărui ion a unor ioni încărcăți cu sarcini electrice opuse, prezentându-se fie sub formă de *dubleți* C^+A^- și *tripleți* $A^-C^+A^-$ sau $C^+A^-C^+$, fie sub forma unor *multipluți* (asociații de mai mulți ioni). Cînd, sub acțiunea diferenței de potențial dintre electrozi, un dublet sau un triplet se deplasează, mobilitatea acestora scade, deoarece odată cu ionul respectiv se deplasează și ionii de semn contrar care îl însoțesc. Acest fenomen se manifestă tot mai puțin intens odată cu diluarea soluției și dispăre complet la diluare infinită.

9.3. ELECTROLIZA

Figura 106 reprezintă un *electrolizor* (voltametrul) în formă de U , în care are loc electroliza unui electrolit oarecare. Electrozii e_1 și e_2 sînt legați cu voltmetrul V , cu ajutorul căruia se poate măsura diferența de potențial dintre ei. Pe de altă parte electrozii sînt legați prin intermediul galvanometrului G de potențiometrul P , ale cărui capete se unesc cu poliile bateriei B de acumulatori. Prin deplasarea cursorului C de-a lungul potențiometrului forța electromotoare aplicată la electrozi poate fi variată după voie. Sub influența cîmpului electric cationii C^+ și anionii A^- sînt atrași, primii la catod și ultimii la anod, unde au loc reacții *electrochimice* numite reacții *primare de electrod*. Astfel, la catod cationii primesc un număr de electroni, egal cu cel al sarcinilor lor electrice pozitive, transformîndu-se în atomi: $C^+ + e^- \rightarrow C$. *Reacția de la catod în care cationii primesc electroni, transformîndu-se în atomi, se numește reacție de reducere catodică.* În același timp la anod anionii cedează sarcinile lor electrice negative, transformîndu-se în atomi: $A^- \rightarrow A + e^-$; electronii cedați ajung prin intermediul anodului la catod, unde iau parte la reducerea cationilor. *Reacția electrochimică de la anod în care anionii cedează sarcinile lor electrice negative, transformîndu-se în atomi sau în radicali acizi, se numește reacție de oxidare anodică.*

Datorită reacțiilor primare de electrod iau naștere produși așa-zisi *primari* care iau parte la desfășurarea unor reacții *chimice* numite reacții *secundare*, în care se formează produși secundari stabili.

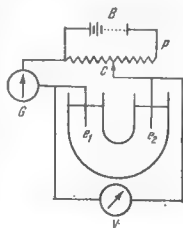


Fig. 106. Reprezentarea schematică a unui electrolizor în formă de U .

În funcție de cele amintite mai sus și în 1.3.2 (Reacții redox) *electroliza reprezintă totalitatea reacțiilor care au loc la electrozi sub influența unui câmp electric aplicat*. În cursul acestui proces fizico-chimic de tip *redox* (reducere catodică și oxidare anodică), din electrolit se formează substanțe care se separă la electrozi. După dizolvarea electroliților în apă, odată cu ionii eliberați din rețeaua lor cristalină, atît ionii H_3O^+ cît și ionii HO^- sînt atrași la electrozii respectivi, unde se descarcă electric.

S-a constatat că, în condiții experimentale identice, metalele cu cît sînt mai electropozitive, cu atît ionii acestora se descarcă mai greu la catod. De aceea cînd are loc electroliza unor metale alcaline care sînt situate în seria activității metalelor în stînga hidrogenului, la catod se descarcă ionii H_3O^+ din soluție, degajîndu-se dihidrogen.

Cînd în soluția din electrolizor pe lîngă ionii HO^- există și alți ioni negativi ca, de exemplu, ionii NO_3^- și SO_4^{2-} , la anod se descarcă ionii HO^- , degajîndu-se dioxigen.

Cînd este electrolizată KCl topită, la catod se depune K metalic și la anod se degajă Cl_2 gazos. Au loc reacțiile primare :



și o singură reacție secundară :



Cînd este electrolizată o soluție apoasă de KCl , la catod are loc reacția primară, în care se descarcă ionii H_3O^+ , proveniți din ionizarea apei :



și reacția secundară în care se degajă H_2 gazos :



La catod se descarcă ionii H_3O^+ și nicidecum ionii K^+ , deoarece potențialul potasiului este mai mare decît cel al hidrogenului.

Ionii K^+ reacționează cu ionii HO^- , formîndu-se $\text{KOH}(\text{K}^+ + \text{HO}^- \rightarrow \text{KOH})$.

La anod se produce reacția primară, în care ionii Cl^- se descarcă :



și reacția secundară în care se degajă Cl_2 gazos :



Prin urmare, cînd este electrolizată o soluție apoasă de KCl rezultă Cl_2 gazos și KOH .

Legile electrolizei au fost descoperite de fizico-chimistul englez Michael Faraday (1833). Aceste legi se enunță astfel:

— *Cantitatea de substanță, transformată la electrozi la trecerea unui curent electric printr-un electrolit, este direct proporțională cu cantitatea totală de electricitate care trece prin electrolit:*

$$g = kIt, \quad (196)$$

în care g este cantitatea în grame de substanță transformată, k — o constantă de proporționalitate; I — intensitatea în amperi a curentului și t — durata în secunde a electrolizei.

— *Cantități de substanțe diferite, transformate la electrozi de aceeași cantitate de electricitate sînt proporționale cu echivalenții lor chimici.*

Cantitatea de electricitate care transformă un echivalent-gram de substanță este totdeauna aceeași, fiind egală cu 96 494 coulombi și numindu-se *faraday* (F).

Deoarece 96 494 coulombi transformă un echivalent-gram de substanță (A/z), în care A este masa atomică sau cea moleculară a substanței care se transformă și z este valența, un coulomb transformă k grame de substanță:

$$k = \frac{A/z}{96\,494}. \quad (197)$$

Cantitatea k de substanță transformată de un coulomb se numește *echivalent electrochimic*.

Coeficientul de proporționalitate k din prima lege a lui Faraday reprezintă deci echivalentul electrochimic.

Înlocuindu-se k din expresia matematică a primei legi cu valoarea sa din legea a II-a a lui Faraday, ambele legi pot fi exprimate printr-o singură relație:

$$g = \frac{A}{zF} \cdot I \cdot t. \quad (198)$$

Cu ajutorul legilor lui Faraday s-a determinat prin calcul valoarea sarcinii electrice elementare. Astfel, un echivalent-gram conținând N particule, sarcina electrică a fiecărei particule fiind e , se poate scrie:

$$F = Ne, \quad (199)$$

în care N este numărul lui Avogadro ($6,0225 \cdot 10^{23}$). Din relația precedentă rezultă:

$$e = \frac{F}{N} = \frac{96\,494}{6,0225 \cdot 10^{23}} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C (coulombi)}. \quad (200)$$

Deoarece $1 \text{ C} = 3 \cdot 10^9$ franklini, se poate scrie:

$$e = 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 3 \cdot 10^9 \text{ franklini} = 4,8 \cdot 10^{-10} \text{ franklini}.$$

Prin intermediul acelorasi legi s-a definit și amperul, adică aceea intensitate a unui curent electric care depune dintr-o soluție de AgNO_3 1,118 mg Ag pe secundă.

9.3.1. APLICAȚII ALE ELECTROLIZEI

Electroliza are numeroase și variate aplicații în domeniul soluțiilor și topiturilor. Astfel, prin electroliza dirijată a soluției apoase de NaCl se obțin substanțe ca, de exemplu, H_2 , Cl_2 , NaOH, NaOCl și NaClO_3 .

Prin electroliza topiturilor pot fi obținute unele metale. De exemplu, metalele alcaline și unele metale alcalino-pămîntoase (Mg și Ca) se obțin prin electroliza hidroxizilor sau a clorurilor în stare topită. Prin electroliza apei obișnuite în prezența H_2SO_4 sau a NaOH se obține oxidul de deuteriu, D_2O (apa grea); electrolizîndu-se la 950° Al_2O_3 dizolvat în criolită $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ topită, se obține aluminiul, iar rafinarea (purificarea) cuprului pînă la 99,99% Cu se realizează tot pe cale electrolitică.

Depunerea prin electroliză a unor metale pe suprafața unor obiecte se numește *galvanoplastie*. În soluția apoasă a metalului care urmează a fi depus electrolitic se introduce ca anod placa din metalul care trebuie depus, iar obiectul care urmează a fi acoperit este introdus la catod. Prin închiderea circuitului începe depunerea metalului (Ag-argintare, Au-aurire Ni-nichelare, Zn-zincare, Cr-cromare etc.).

Prin *coroziune* se înțelege distrugerea unui material care interacționează chimic sau electrochimic cu unele substanțe din mediul înconjurător. *Coroziunea electrochimică* este întilnită mai ales la metale. Ea se datorește faptului că la suprafața metalelor se formează și funcționează unele elemente galvanice în miniatură: unele impurități din metal îndeplinesc rolul de electrod care formează laolaltă cu metalul respectiv un element galvanic. Împotriva coroziunii electrochimice suprafețele metalice se acoperă cu lacuri, uleiuri și vopsele sau cu diferite metale sau săruri. Caracterul coroziv al mediului înconjurător se schimbă cu ajutorul unor substanțe numite *inhibitori de coroziune* care frînează procesele de coroziune produse de acizi. Un exemplu de inhibitor de coroziune este amestecul de $\text{C}_6\text{H}_5\text{—COONa}$ și NaNO_2 . Pentru îndepărtarea crustei de carbonați de Ca și Mg care se depune din apa dură pe suprafața interioară a cazanelor de aburi se folosește ca inhibitor al coroziunii HCl. Acesta interacționează chimic cu carbonații din crustă:



Dacă se utilizează o cantitate de HCl mai mare decît cea necesară înlăturării crustei de carbonați, este atacat și peretele cazanului respectiv:



10.1. SOLUȚII MOLECULARE (PROPRIU-ZISE)

După felul substanțelor dizolvate, soluțiile moleculare sînt de trei feluri: soluții de gaze în lichide (G în L), de lichide în lichide (L_1 în L_2) și de solide în lichide (S în L).

Dizolvarea substanțelor solide este un fenomen *fizico-chimic*, alcătuit dintr-un fenomen *fizic* în care moleculele respectiv ionii substanței care se dizolvă, *difuzează cu absorbție de căldură* printre moleculele dizolvanțului, și un fenomen *chimic* în care moleculele, respectiv ionii substanței, *se asociază cu degajare de căldură* cu moleculele dizolvanțului, adică se *solvatează*, respectiv se *hidratează* (cînd solventul utilizat este apa), formînd *solvați* respectiv *hidrați*.

Cantitatea de căldură absorbită, respectiv degajată, la dizolvarea unui mol de substanță se numește căldură de dizolvare. Cînd cantitatea de căldură degajată este mai mare decît cea absorbită, temperatura soluției va fi mai ridicată decît cea inițială a dizolvanțului. De exemplu, cînd H_2SO_4 se dizolvă în H_2O la 20° , se degajă căldură ($\Delta H = -20,4$ kcal/mol) care se datorește hidratării ionilor formați. Deoarece cantitatea de căldură degajată la dizolvarea acestui acid este mare, *la prepararea soluțiilor sale apoase, totdeauna acidul trebuie turnat în cantități mici în apă și sub agitare continuă.*

Cînd cantitatea de căldură absorbită este mai mare decît cea degajată, temperatura soluției va fi mai joasă decît cea inițială a dizolvanțului. De exemplu, cînd se dizolvă 30 g NH_4Cl în 100 g H_2O la 20° , soluția se va răci pînă la $18,4^\circ$, iar cînd se dizolvă 100 g NH_4NO_3 în 100 g H_2O la 20° , soluția se va răci pînă la -5° .

10.1.1. AMESTECURI RĂCITOARE

Existența acestor amestecuri se bazează pe coborîrea temperaturii la dizolvarea unor săruri în gheață sau zăpadă. Odată cu dizolvarea sărurilor respective are loc și topirea gheții respectiv a zăpezii, astfel încît temperatura este coborîtă mai mult decît în cazul utilizării ca solvent a apei în stare lichidă. De exemplu, amestecul de 100 g zăpadă și 22 g NH_4Cl produce o răcire pînă la -16° , amestecul de 100 g zăpadă și 21 g $NaCl$ pînă la -21° și amestecul de 100 g zăpadă și 143 g $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ pînă la -55° .

Proprietatea unei substanțe de a se dizolva într-un dizolvant oarecare se numește *solubilitate*. Ea depinde de compoziția și structura chimică a substanțelor de temperatură și de presiune.

Prin *coeficient de solubilitate* al unei substanțe se înțelege cantitatea maximă dintr-o substanță care se dizolvă în 100 g apă sau alt dizolvant la o temperatură anumită. Tabela 20 cuprinde coeficienții de solubilitate ai unor substanțe la 20°.

Tabela 20

Coeficienți de solubilitate
ai unor substanțe
la temperatura de 20°

Raportul dintre cantitatea de substanță dizolvată și cantitatea de dizolvant se numește *concentrație a soluției*.

În condiții determinate de temperatură și presiune, într-o cantitate anumită de dizolvant se dizolvă totdeauna numai o anumită cantitate de substanță. Dacă în soluția respectivă se adaugă o nouă cantitate de substanță, aceasta nu se mai dizolvă, obținindu-se astfel o *soluție saturată*. Astfel de soluție este, de fapt, un sistem în *echilibru dinamic*, deoarece în unitatea de timp cantitatea de substanță care se dizolvă este egală cu cea care cristalizează. Altfel spus sistemul: cristal \rightleftharpoons soluție va fi în echilibru cînd viteza de dizolvare, v_d , este egală cu viteza de cristalizare, v_c :

Substanța	Coeficient de solubilitate, g
$C_{12}H_{22}O_{11}$ (zahăr)	200
$NaNO_3$	87,5
$NaCl$	36
$KClO_3$	7,3
$BaSO_4$	$3 \cdot 10^{-5}$
$AgCl$	$13 \cdot 10^{-6}$
AgI	$95 \cdot 10^{-8}$

$$v_d = v_c \quad (201)$$

Cînd cantitatea de substanță dizolvată în 100 g dizolvant este mult mai mică decît coeficientul de solubilitate al substanței respective, în condiții identice de temperatură și presiune, soluția se numește *diluată*. Soluția se numește *concentrată*, cînd cantitatea de substanță dizolvată în 100 g dizolvant este, de asemenea, mai mică decît coeficientul de solubilitate al substanței de care se apropie ca valoare, bineînțeles în condiții identice de temperatură și presiune.

10.1.2.1. Exprimarea concentrației soluțiilor

În funcție de exprimarea sa *normală*, *molară*, *molală* și *procentuală* concentrația soluțiilor este: *normală*, *molară*, *molală* și *procentuală*.

O soluție are o *concentrație normală* (n) cînd conține un echivalent-gram (val) de substanță dizolvată într-un litru de soluție. Cînd o soluție conține submultipli respectiv multipli ai echivalentului-gram de substanță dizolvată într-un litru de soluție, concentrația ei se numește *decinormală*

(0,1 n), *centinormală* (0,01 n), *milinormală* (0,001 n) etc. respectiv 2 *normală* (2 n) sau *dublu normală*, 3 *normală* (3 n) sau *triplu normală* etc.

Concentrația normală se numește și *normalitate* (n), fiind exprimată prin relația :

$$n = \frac{v \text{ g subst.}/l}{M}, \quad (202)$$

în care v este valența și M — masa moleculară a substanței dizolvate.

O soluție are o concentrație molară (m) când conține un mol de substanță dizolvată într-un litru de soluție. Când o soluție conține submultipli respectiv multipli ai unui mol de substanță dizolvată într-un litru de soluție, concentrația ei se numește *decimolară* (0,1 m), *centimolară* (0,01 m), *milimolară* (0,001 m) etc. respectiv 2 *molară* (2 m) sau *dublu molară*, 3 *molară* (3 m) sau *triplu molară* etc.

Concentrația molară se numește și *molaritate* (m), fiind exprimată prin relația :

$$m = \frac{g \text{ subst.}/l}{M}. \quad (203)$$

O soluție are o concentrație molară (M) când conține un mol de substanță dizolvată în 1 000 g dizolvent. Când o soluție conține submultipli respectiv multipli ai unui mol de substanță dizolvată în 1 000 g dizolvent, se numește *decimolară* (0,1 M), *centimolară* (0,01 M), *milimolară* (0,001 M) etc. respectiv 2 *molară* (2 M) sau *dublu molară*, 3 *molară* (3 M) sau *triplu molară* etc.

Concentrația molară se mai numește *molalitate* (M).

Concentrația soluțiilor poate fi exprimată *procentual*, concentrația procentuală fiind de două feluri : *concentrație procentuală de masă*, numită de obicei numai concentrație procentuală, și *concentrație procentuală în volume*.

Concentrația procentuală de masă (% g) reprezintă cantitatea în grame de substanță cuprinsă în 100 g soluție. De exemplu, o soluție a cărei concentrație procentuală de masă este 15% conține 15 g de substanță dizolvată în 85 g dizolvent sau în 100 g soluție.

Concentrația procentuală în volume (% vol) reprezintă volumul substanței dizolvate în 100 volume de soluție. De exemplu, o soluție 15% vol conține 15 volume de substanță dizolvată în 100 cm³ (ml) de soluție.

În industrie concentrația soluțiilor se exprimă în grade Baumé (Bé). Punctul zero al scării Baumé este densitatea apei (1), iar 10° Bé reprezintă concentrația procentuală de masă a unei soluții 10% NaCl, intervalul de la 0 la 10 al acestei scări fiind divizat în 10 părți egale.

Densitatea lichidelor mai ușoare decât apa este dată de relația :

$$d = \frac{144,30}{144,30 + n}, \quad (204)$$

în care n reprezintă gradele Bé citite la *areometru*, iar densitatea lichidelor mai dense decât apa, de relația :

$$d = \frac{144,30}{144,30 - n}. \quad (205)$$

Prin titru (T) al unei soluții se înțelege cantitatea de substanță, exprimată în grame, cuprinsă într-un cm^3 de soluție.

Substanțele, în funcție de coeficienții lor de solubilitate, sînt de trei feluri: ușor solubile cînd coeficienții lor de solubilitate sînt mai mari decît 10 g, greu solubile cînd coeficienții lor de solubilitate sînt mai mici decît 1 g și practic insolubile cînd coeficienții lor de solubilitate sînt mai mici decît 0,01 g.

10.1.2.2. Solubilitatea gazelor în lichide

Cantitatea dintr-un gaz care se dizolvă într-un lichid oarecare depinde de compoziția chimică a gazului, de temperatură și presiune. În general solubilitatea gazelor în lichide crește cu presiunea și scade cu creșterea temperaturii. Datorită acestui fapt prin încălzirea soluției unui gaz, gazul respectiv părăsește dizolvantul.

Prin coeficient de absorbție al unui gaz (R. Bunsen, 1857) se înțelege volumul gazului redus la 0° și 1 atm care se dizolvă într-un litru de lichid la temperatura la care are loc dizolvarea în aceleași condiții de presiune. Tabela 21 cuprinde coeficienții de absorbție ai unor gaze în diferiți solvenți.

Tabela 21

Coeficienți de absorbție ai unor gaze
la temperatura de 20°

Gazul Dizolvantul	H ₂	N ₂	O ₂	CO	CO ₂
H ₂ O	0,017	0,015	0,028	0,025	0,88
CS ₂	0,031	0,049	—	0,076	0,83
C ₂ H ₅ OH	0,080	0,130	0,143	0,177	3,00
CH ₃ —CO—CH ₃	0,065	0,129	0,207	0,198	6,50
C ₆ H ₆	0,066	0,104	0,163	0,153	—

10.1.2.2.1. Legea lui W. Henry. (1803). Solubilitatea unui gaz la o temperatură dată, adică masa m de gaz dizolvată într-un volum de dizolvant, este proporțională cu presiunea p a gazului deasupra soluției:

$$m = Kp, \quad (206)$$

în care K este coeficientul de absorbție (tab. 22).

Tabela 22

Coeficienții de absorbție ai unor gaze la 0° și 30°

Gazul Temperatura	He	N ₂	O ₂	Ar
0°	0,0094	0,0235	0,0489	0,051
30°	0,0081	0,0134	0,0261	0,0283

Tabela 23 cuprinde valori ale celor doi parametri p și m precum și valoarea constantă a raportului p/m , ceea ce dovedește valabilitatea legii lui Henry.

Legea lui Henry se aplică numai gazelor puțin solubile în apă, la presiuni mici și temperaturi moderate, exceptându-se gazele foarte solubile în acest solvent ca, de exemplu, CO_2 și SO_2 care, reacționând în parte cu acesta, formează acizii respectivi:

Tabela 23

Valori ale parametrilor
 p și m și constanta
raportului p/m

p	m	p/m
4,12	0,139	29,6
7,64	0,258	29,6
12,16	0,410	29,6
22,56	0,761	29,6
40,61	1,370	29,6



La dizolvarea unui amestec de gaze într-un lichid, după J. Dalton (1805), solubilitatea fiecărui gaz este proporțională cu presiunea sa parțială. De exemplu, aerul fiind un amestec de trei gaze principale: N_2 (78%), O_2 (21%) și Ar (1%), presiunile lor parțiale în aer la 1 atm sint:

$$p_{\text{N}_2} = 0,78 \text{ atm}; \quad p_{\text{O}_2} = 0,21 \text{ atm} \text{ și } p_{\text{Ar}} = 0,01 \text{ atm}$$

Avându-se în vedere coeficienții de absorbție ai celor trei gaze la 0° , într-un litru de apă la 0° și 1 atm se dizolvă:

$$1 \text{ l } K_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{N}_2} = 1\,000 \cdot 0,0235 \cdot 0,78 = 18,33 \text{ cm}^3 \text{ adică } 63,3\% \text{ N}_2,$$

$$1 \text{ l } K_{\text{O}_2} \cdot p_{\text{O}_2} = 1\,000 \cdot 0,0489 \cdot 0,21 = 10,164 \text{ cm}^3 \text{ adică } 34,96\% \text{ O}_2,$$

$$1 \text{ l } K_{\text{Ar}} \cdot p_{\text{Ar}} = 1\,000 \cdot 0,51 \cdot 0,01 = 0,51 \text{ cm}^3 \text{ adică } 1,74\% \text{ Ar}.$$

Prin urmare, în timp ce în aer există aproape $1/5 \text{ O}_2$ și aproape $4/5 \text{ N}_2$, în apă se află în stare dizolvată aproape $1/3 \text{ O}_2$ și aproape $2/3 \text{ N}_2$. Mediul acvatic fiind mai oxigenat decât aerul atmosferic, se explică de ce plantele și animalele acvatice trăiesc numai în apă.

10.1.2.3. Solubilitatea lichidelor în lichide

În funcție de solubilitatea reciprocă a lichidelor puse în prezență, există lichide complet miscibile (apa și etanolul), lichide cu solubilitate reciprocă limitată (apa și eterul etilic) și lichide nemiscibile (apa și mercurul), amintindu-se numai exemplele cele mai cunoscute.

10.1.2.4. Solubilitatea solidelor în lichide

Solubilitatea substanțelor solide în lichide depinde de compoziția lor chimică. De exemplu, la temperatura obișnuită 100 g apă dizolvă de fiecare dată 200 g zahăr, 87,5 g NaNO_3 , 36 g NaCl , $3 \cdot 10^{-5}$ g BaSO_4 , $13 \cdot 10^{-6}$ g AgCl și $95 \cdot 10^{-8}$ g AgI . Solubilitatea substanțelor solide depinde și de compoziția chimică a solventului. De exemplu, NaCl se dizolvă în apă, dar este insolubil în etanol. Solubilitatea substanțelor solide depinde și de temperatura la care are loc dizolvarea.

Figura 107 reprezintă curbele de solubilitate ale unor săruri. Creșterea solubilității la NaNO_3 și $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ este mare, la NaCl foarte mică, în timp ce la $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ este maximă la 34° , după care scade, deoarece sarea respectivă se anhidrifică. La CaSO_4 și $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solubilitatea scade cu temperatura (fig. 108).

10.1.2.4.1. Soluții suprasaturate. Soluțiile saturate la cald care, prin răcire în anumite condiții, nu depun cristale, se numesc *soluții supra-*

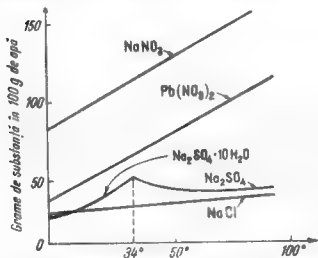


Fig. 107. Curbe de solubilitate ale unor săruri.

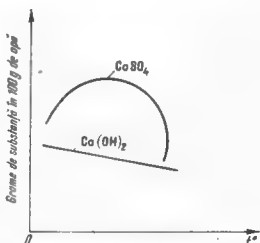


Fig. 108. Curbe de solubilitate la CaSO_4 și $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

saturate. Acestea se numesc astfel, deoarece conțin mai multă substanță decât cantitatea corespunzătoare la temperatura la care are loc experimentarea. Astfel de soluții au fost cercetate de T. E. Loviț. Orice soluție suprasaturată se caracterizează prin instabilitatea sa. Pentru relevarea caracterului instabil al unei soluții suprasaturate, este de ajuns să se introducă în ea un mic cristal din substanța dizolvată, pentru ca soluția să cristalizeze brusc cu degajare de căldură. Cristalizarea unei soluții suprasaturate se poate produce și prin simpla agitare a acesteia sau frecându-se cu o vergea de sticlă peretele interior al cristalizorului în care se păstrează. În aceste condiții echilibrul instabil al soluției suprasaturate este distrus și soluția suprasaturată cristalizează.

10.2.1.5. Proprietățile soluțiilor moleculare

10.1.2.5.1. Difuziunea. Prin difuziune se înțelege în general răspîndirea moleculelor sau ionilor unei substanțe printre moleculele sau ionii altei substanțe. Dizolvarea este, de fapt, difuziunea moleculelor sau ionilor substanței care se dizolvă printre moleculele dizolvantului. De exemplu, la introducerea unor cristale de KMnO_4 sau de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ într-un cilindru cu apă distilată, pe măsură ce ionii colorați MnO_4^- , respectiv $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ difuzează, apa se colorează mai intens la început în jurul cristalelor și, după dizolvarea acestora, culoarea soluției va avea aceeași intensitate.

Moleculele sau ionii substanței care se dizolvă, difuzează în apă cu o anumită viteză de difuziune și o anumită presiune de difuziune. În

același timp însă moleculele apei difuzează în sens contrar, diluând soluția din jurul cristalelor cu o anumită viteză de diluare și o anumită presiune de diluare. Prin urmare, în cursul dizolvării respective au loc două procese de difuziune *diametral opuse*.

La începutul difuziunii viteza, respectiv presiunea de difuziune au o valoare maximă, în timp ce viteza respectiv presiunea de diluare sunt nule. După citva timp viteza și presiunea de difuziune sunt egale de viteza și presiunea de diluare, realizându-se astfel un echilibru dinamic.

Interacțiunea zincului cu o soluție apoasă de HCl, reprezentată prin ecuația :



are loc la suprafața de contact a zincului cu soluția.

Viteza reacției de mai sus poate fi exprimată prin relația :

$$\frac{dx}{dt} = D \frac{S(c_1 - c)}{l}, \quad (207)$$

în care :

$\frac{dx}{dt}$ este viteza de difuziune; D — coeficientul de difuziune; S — suprafața de contact; c_1 — concentrația soluției saturate de ZnCl_2 la suprafața metalului; c — concentrația ZnCl_2 în soluție la un moment dat; l — grosimea membranei lichide prin care difuzează ionii Zn^{2+} și Cl^- .

Relația de mai sus reprezintă *legea lui A. Fick* (1885) care se referă numai la permeabilitatea prin membrane.

Rolul difuziunii prin membrane este esențial în schimburile celulare și tisulare dintre organism și mediul său de viață, exceptându-se difuziunea gazelor la nivelul frunzelor, căreia nu i se aplică legea lui A. Fick.

La unele specii animale schimbul de gaze are loc prin difuziune simplă, iar la altele se produce prin dizolvarea dioxidului și a dioxidului de carbon în sânge.

Traheele insectelor, branhiile peștilor și plămînii mamiferelor și păsărilor, de exemplu, sunt organe specializate pentru difuziunea gazelor.

Difuziunea unor substanțe în geluri formează anumite colorații circulare, concentrice și neuniforme, numite *inelele lui Liesegang*. Astfel de inele se formează și în corpuri poroase, ca de exemplu, în ghips. Prin formarea inelelor lui Liesegang pot fi explicate colorațiile ritmice și depunerile care se observă la agat, cochilii, frunze, pene, perle, calculi renali, calculi biliari etc.

10.1.2.5.1.1. *Osmoza și legile presiunii osmotice*. Prin osmoză (gr. *osmos*, împingere) se înțelege difuziunea care are loc printr-o membrană semipermeabilă¹, în cursul căreia se separă fie o soluție de dizolvantul său, fie două soluții de concentrații diferite.

¹ Membrana semipermeabilă este acea membrană prin porii căreia difuzează numai molecule ale dizolvantului. Când între o soluție și dizolvantul său există o membrană semipermeabilă, moleculele dizolvantului difuzează prin ea spre soluția respectivă. Printr-o membrană semipermeabilă difuzează moleculele dizolvantului și în cazul când membrana respectivă separă două soluții ale aceleiași substanțe de concentrații diferite.

Membranele semipermeabile sunt : *naturale* (vegetale și animale) și *artificiale*.

Osmoza se datorește forței îndreptate dinspre dizolvant spre soluție și dinspre soluția diluată spre cea concentrată. Această forță, raportată la unitatea de suprafață (FL^{-2}), se numește *presiune osmotică*. Osmoza a fost studiată în 1748 de fizicianul Jean-Antoine Nollet care, introducând în apă o vezică animală plină cu etanol, a constatat că aceasta își mărește treptat volumul, pînă cînd se sparge, trăgînd concluzia că moleculele de apă difuzează prin porii acestei membrane din exterior în interior.

Osmoza a fost cercetată și în 1827 de R. Dutrochet care, prin introducerea sfelei de zahăr în apă, a reușit să extragă zahărul din sucule celular al acesteia.

R. Dutrochet a introdus termenii *endo-* și *exozmoză*, pentru a desemna difuziunea moleculelor dizolvantului prin membrana semipermeabilă din exterior spre interior în primul caz și invers în ultimul. Tot lui îi aparține confecționarea primului *osmometru* care-i poartă numele (fig. 109). Acest dispozitiv este, de fapt, o pilnie de sticlă cu tub lung, a cărei gură este acoperită, ca în figură, cu o membrană semipermeabilă. În astfel de pilnie, situată cu gura în jos într-un vas cu apă, se introduce o soluție apoasă de zahăr pînă la un anumit semn gravat pe tub. După cîtva timp de la începutul experienței se constată că soluția se urcă treptat în tubul pilniei (t) pînă la înălțimea h . Prin porii

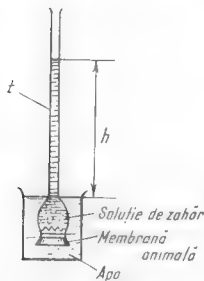


Fig. 109. Reprezentarea schematică a osmometruului Dutrochet.

membranei semipermeabile difuzează numai moleculele apei, exercitînd asupra acesteia o presiune de diluare, numită *presiunea osmotică*, egală cu *presiunea hidrostatică* a coloanei de soluție din tub :

$$p_{osm} = \pi r^2 h \rho g, \quad (208)$$

în care $\pi r^2 h$ este volumul coloanei cilindrice de soluție, ρ — densitatea ei și g — accelerația gravitației.

Cunoscîndu-se raza tubului t , iar înălțimea h și densitatea ρ a soluției determinîndu-se experimental, presiunea osmotică se calculează cu ajutorul relației de mai sus. De aceea dispozitivul din figura 109 se numește *osmometru* sau *celulă osmotică* Dutrochet.

Deoarece semipermeabilitatea membranelor animale era necorespunzătoare, M. Traube a obținut în 1864 prima membrană semipermeabilă artificială din hexacianoferat (II) de cupru $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, a cărei fragilitate constituia singurul ei neajuns.

Pentru înlăturarea fragilității, botanistul W. F. P. Pfeffer a impregnat un vas poros cu o soluție de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ pe care l-a introdus apoi într-o soluție de CuSO_4 . În porii vasului are loc reacția :



și hexacianoferatul (II) de cupru format precipită, realizîndu-se astfel o celulă osmotică rezistentă (fig. 110), cunoscută sub numele de osmometrul

Pfeffer. Figura 111 reprezintă un osmometru Pfeffer prevăzut cu manometru cu mercur.

Tendința de diluare a soluțiilor se datorește presiunii lor de vapori. Această tendință poate fi demonstrată experimental și fără membrană semipermeabilă, după cum urmează: sub clopotul unei mașini pneumatice se introduce două capsule, într-una aflându-se o soluție concentrată și în cealaltă dizolvantul acesteia în stare pură. Evacuându-se aerul din clopot la temperatură constantă, are loc o *distilare izotermă* a dizolvantului, adică acesta se transformă în vapori care se condensează în capsula cu soluție. Acest transport al dizolvantului dintr-o capsulă în alta, prin intermediul vaporilor, se datorește faptului că presiunea de vapori (p_1) a dizolvantului este totdeauna mai mare decât presiunea de vapori (p_2) a soluției.

Sub clopotul unei mașini pneumatice se introduce două capsule, într-una aflându-se o soluție concentrată cu o concentrație c_1 și o presiune de vapori p_1 , iar în cealaltă existînd o soluție diluată cu o concentrație c_2 și o presiune de vapori p_2 . Prin evacuarea la temperatură constantă a aerului de sub clopot, se produce distilarea izotermă a dizolvantului din soluția diluată, astfel încît după cîtva timp $c_1 = c_2$ și $p_1 = p_2$.

Permeabilitatea selectivă a membranelor semipermeabile a fost explicată de M. Traube cu ajutorul ipotezei unui *mecanism de sită*. Altfel spus, membrana semipermeabilă se comportă, ca o sită, prin care difuzează numai moleculele al căror diametru este mai mic decît deschiderea porilor ei. Ipoteza lui M. Traube a fost însă contrazisă de existența unor membrane, prin care moleculele cu un diametru mult mai mic decît deschiderea porilor lor nu difuzează.

Turnîndu-se CHCl_3 , H_2O și $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ într-un cilindru, acestea se stratifică în ordinea densității, adică CHCl_3 , fiind cel mai dens, formează stratul de jos, H_2O stratul mijlociu și $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, fiind cel mai ușor, reprezintă stratul de deasupra. Eterul etilic, fiind solubil în apă, difuzează în stratul inferior prin intermediul apei care îndeplinește rol de membrană lichidă semipermeabilă. Cloroformul, nefiind solubil în apă, nu ajunge în stratul superior. Această experiență a dus la concluzia că semipermeabilitatea se poate explica prin dizolvarea dizolvantului în membrană, spre deosebire de soluție care este insolubilă în această membrană.

Legile presiunii osmotice, aplicabile numai soluțiilor diluate de neelectroliti, au fost descoperite de J. H. van't Hoff (1886).

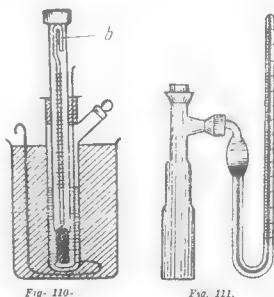


Fig. 110. Reprezentarea schematică a osmometruului Pfeffer.

Fig. 111. Reprezentarea schematică a unui osmometru Pfeffer prevăzut cu manometru cu mercur.

Dacă se notează cu p_1 și p_2 presiunile osmotice și cu c_1 și c_2 concentrațiile soluțiilor aceleiași substanțe, se poate scrie

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{c_1}{c_2}, \quad (209)$$

presiunile osmotice fiind proporționale cu concentrațiile. Acestea din urmă sînt invers proporționale cu volumele V_1 și V_2 :

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{V_2}{V_1}. \quad (210)$$

Înlocuindu-se în relația (209) concentrațiile cu volumele, rezultă relația (143):

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{V_2}{V_1},$$

care reprezintă legea Boyle-Mariotte, a gazelor în stare perfectă, despre care s-a amintit în 6.4.1.1.

Prin urmare, *la temperatură constantă presiunea osmotică a unei soluții este invers proporțională cu volumul său*. Este însăși legea Boyle-Mariotte a gazelor în stare perfectă.

A doua lege a presiunii osmotice este însăși legea lui Gay-Lussac a gazelor în stare perfectă: *cînd concentrația este constantă, presiunea osmotică este proporțională cu temperatura*

$$p_t = p_0 (1 + \alpha t^\circ), \quad (211)$$

în care:

p_t este presiunea osmotică la t° ;

p_0 — presiunea osmotică inițială; $\alpha = \frac{1}{273,16}$; t° — temperatura.

Această lege se reprezintă și prin relația:

$$\frac{p_{osm}}{T} = constant. \quad (212)$$

Prin contopirea ambelor legi într-una singură, analoagă legii Boyle-Mariotte—Gay-Lussac, referitoare la gazele în stare perfectă, se poate scrie:

$$\frac{p_{osm}}{c} = RT. \quad (213)$$

în care:

c este concentrația soluțiilor; R — constanta soluțiilor diluate de neelectroliți, analoagă constantei gazelor; T — temperatura absolută.

Înlocuindu-se c prin n/V , se obține:

$$p_{osm} = cRT = \frac{n}{V} RT = CRT. \quad (214)$$

în care n este numărul molilor de substanță dizolvată, iar n/V se numește concentrația molară C a soluției. Relația de mai sus se mai poate scrie :

$$p_{osm} V = nRT, \quad (215)$$

și este analoagă cu ecuația a n moli de gaz în stare perfectă.

Pentru $n = 1$, relația devine :

$$p_{osm} V = RT. \quad (216)$$

Această expresie reprezintă legea lui van't Hoff: *presiunea osmotică a unei soluții este egală cu presiunea pe care substanța dizolvată ar exercita-o, dacă ar fi în stare gazoasă și ar ocupa un volum egal cu cel al soluției.*

Soluțiilor diluate de neelectroliți li se poate aplica și legea lui Avogadro: două soluții echimoleculare, în aceleași condiții de temperatură, au aceeași presiune osmotică, adică sînt izoosmotice. Această lege se poate enunța și astfel: două soluții izoosmotice în aceleași condiții de temperatură, sînt izotonice, adică au același număr de molecule de substanță dizolvată.

Concentrația molară, C , fiind egală cu raportul dintre concentrația, c , a soluției și masa moleculară, M , a substanței, se poate scrie relația :

$$p_{osm} = \frac{c}{M} RT, \quad (217)$$

din care poate fi calculată masa moleculară, M :

$$M = \frac{cRT}{p_{osm}}. \quad (218)$$

Cînd două soluții se deosebesc prin presiunile osmotice, soluția cu presiunea osmotică mai mare se numește *hipertonică* în raport cu cealaltă care se numește *hipotonică*.

Moleculele dizolvantului difuzează prin membrana semipermeabilă, de la soluția hipotonică la cea hipertonică, pînă la egalarea presiunilor osmotice.

Pînă la membrana celulară care este semipermeabilă, difuzează numai moleculele apei și anumiți ioni (Na^+ , K^+ , Cl^- etc.). Cînd se introduc unele celule vegetale într-o soluție hipertonică, apa din ele difuzează în afara lor (exosmoză), protoplastul se desprinde de pereții celulari și protoplasma celulară se contractă, producîndu-se *plasmoliza celulară*, adică distrugerea celulei.

Cînd sînt introduse celule vegetale într-o soluție hipotonică, apa din soluție difuzează în interiorul lor (endosmoză), protoplasma celulară își mărește volumul, avînd loc fenomenul numit *turgescență* (lat. *turgesco*, -ere, a se umfla). Acestui fenomen i se datorește starea normală a plantelor. Cînd cantitatea de apă evaporată din plante este mai mare decît cea difuzată în celule prin endosmoză, plantele respective se veștejesc.

Cînd sînt introduse hematii într-o soluție hipertonică de NaCl , apa din ele difuzează în afara lor (exosmoză), protoplasma lor se contractă și hematiile se retractează. În caz contrar, la introducerea hematiilor într-o soluție hipotonică de NaCl , apa din soluție difuzează în hematii care se umflă treptat, pînă cînd membranele lor se sparg și conținutul

celular se răspindește în soluția respectivă. Această distrugere a hematiilor se numește *hemoliză* (gr. *haima*, sînge + gr. *lysis*, descompunere) sau *hemoclazie*. Hemoliza este un proces patologic care se datorește fie unor agenți patogeni (hemolizinele unor șerpi, ca de exemplu, vipera și cobra), fie unor substanțe chimice (saponine) fie în sfîșit unor factori fizici (coborîrea presiunii osmotice, variații termice excesive etc.).

Plasma sanguină este izoosmotică față de soluțiile existente în interiorul elementelor figurate ale singelui. Datorită acestui fapt la introducerea unor soluții în organism prin *perfuzie*, adică pe cale *parenterală*, soluțiile respective trebuie să fie izoosmotice cu lichidele din organism, adică presiunile lor osmotice să fie egale cu cea a unei soluții de NaCl 8,6 ‰ (ser fiziologic).

Mentînerea constantă a presiunii osmotice în organismul animal se datorește aparatului excretor care elimină excesul de apă sau de săruri. Totalitatea proceselor care mențin constantă presiunea osmotică din organism se numește *osmoreglare*.

10.1.2.5.2. *Micșorarea presiunii de vapori a soluțiilor*. Pe cale experimentală s-a dovedit că presiunea de vapori a unei soluții este mai mică decît cea a solventului său în stare pură. Orice soluție tinde să se dilueze prin difuziune și în același timp să se concentreze prin evaporare. Pentru a se menține constantă concentrația soluțiilor, conform principiului lui *Le Chatelier*, acestea își micșorează presiunea de vapori.

F. M. Raoult a descoperit (1887) legea ce-i poartă numele: *presiunea de vapori a unei soluții este direct proporțională cu fracția molară a substanței dizolvate*.

Notîndu-se cu p_0 și p presiunile de vapori ale dizolvantului pur și soluției și cu x_2 fracția molară¹ a substanței dizolvate, legea lui *Raoult* se reprezintă prin relația:

$$p_0 - p = x_2 p_0. \quad (219)$$

Legea lui *Raoult* este valabilă, cu condiția ca dizolvarea să aibă loc fără variație de volum. Soluțiile care îndeplinesc această condiție se numesc *ideale*. De obicei însă volumul soluției este mai mic decît suma volumelor dizolvantului și al substanței dizolvate, deoarece se produce o contracție de volum.

Relația (219) se mai poate scrie:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{x_2 p_0}{p_0} = x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}. \quad (220)$$

Raportul $\frac{p_0 - p}{p_0}$ se numește *scădere relativă a presiunii de vapori*, iar diferența, $p_0 - p$, se numește *scădere a presiunii de vapori*.

¹ Fracția molară (x_2) a unei soluții formate din n_1 moli de solvent și n_2 moli de substanță este dată de relația:

$$x_2 = \frac{\text{numărul molilor de substanță}}{\text{numărul total de moli}} = \frac{n_2}{n_1 + n_2}. \quad (221)$$

Suma fracțiilor molare ale componentilor unei soluții este egală cu unitatea ($x_1 + x_2 = 1$).

Dacă soluția conține m_1 grame de dizolvant cu masa moleculară M_1 și m_2 grame de substanță cu masa moleculară M_2 , se poate scrie :

$$n_1 = \frac{m_1}{M_1} \quad (222)$$

și

$$n_2 = \frac{m_2}{M_2}, \quad (223)$$

astfel încît :

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{\frac{m_2}{M_2}}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}}. \quad (224)$$

Soluția fiind diluată, n_2 poate fi considerat neglijabil în raport cu n_1 și astfel :

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{\frac{m_2}{M_2}}{\frac{m_1}{M_1}} = \frac{m_2}{M_2} \cdot \frac{M_1}{m_1}, \quad (225)$$

din care rezultă masa moleculară M_2 a substanței dizolvate :

$$M_2 = \frac{m_1 m_2}{M_1}. \quad (226)$$

Legea lui **R a o u l t** poate fi enunțată și astfel: *într-o soluție presiunea de vapori a dizolvantului este proporțională cu fracția molară a acestuia :*

$$p = p_0 x_1, \quad (227)$$

în care fracția molară x_1 a dizolvantului este subunitară, deoarece $x_1 + x_2 = 1$.

10.1.2.5.3. Urcarea punctului de fierbere al unei soluții diluate de neelectrolit. Punctul de fierbere al unei soluții de acest fel este mai ridicat decât cel al dizolvantului pur. De exemplu, la 760 torr apa fierbe la 100° , iar o soluție molară de zahăr (342 g zahăr la 1 000 g apă) sau de uree (60 g uree la 1 000 g apă) fierbe la $100,52^\circ$; o soluție decimolală de zahăr (34,2 g la 1 000 g apă) sau de uree (6 g uree la 1 000 g apă) fierbe la $100,052^\circ$; o soluție centimolală de zahăr (3,42 g la 1 000 g apă) sau de uree (0,6 g la 1 000 g apă) fierbe la $100,0052^\circ$ ș.a.m.d.

Pe baza acestor date poate fi enunțată *legea ebulioscopiei*, descoperită de **F. M. R a o u l t** :

— *urcarea punctului de fierbere al unei soluții este proporțională cu concentrația soluției ;*

— *cantități echimoleculare de neelectroliți, dizolvate în cantități egale din același dizolvant, produc aceeași urcare a punctului de fierbere.*

Prin urcare molală a punctului de fierbere (constantă ebullioscopică, K_e) se înțelege urcarea punctului de fierbere al unei soluții care conține un mol de substanță dizolvată în 1 000 g dizolvan.

Constanta ebullioscopică variază cu compoziția chimică a dizolvanului, după cum urmează :

Dizolvan	H_2O ; C_2H_5OH ; $(C_2H_5)_2O$; C_6H_6 ; CH_3-COOH ; $CHCl_3$					
K_e	0,52°;	1,15°;	2,11°;	2,57°;	3,07°;	8,88°

Urcarea punctului de fierbere (Δ_f) al unei soluții este dată de relația :

$$\Delta_f = K_e \frac{1\,000}{M_2 m_1} m_2, \quad (228)$$

în care :

m_2 este masa substanței dizolvate; M_2 — masa moleculară a substanței dizolvate; m_1 — masa dizolvanului.

Din relația (228) rezultă valoarea masei moleculare M_2 :

$$M_2 = K_e \frac{1\,000}{\Delta_f m_1} m_2. \quad (229)$$

Pe cale ebullioscopică poate fi determinată masa moleculară a unei substanțe în stare dizolvată. Pentru aceasta se utilizează un *ebullioscop* (fig. 112) prevăzut cu un termometru Beckmann, cu ajutorul căruia se determină diferența de temperatură dintre dizolvan și soluție și nu temperatura ca atare. De aceea se mai numește termometru *diferențial*. Diferența de temperatură poate fi citită la acest termometru pînă la a mia parte dintr-un grad Celsius (0,001°C).

Figura 113 reprezintă variația presiunii de vapori a unui dizolvan (apa) și a soluției respective în cadrul ebullioscopiei, *abc* și *a'b'c'* reprezentînd variația presiunii de vapori a apei și respectiv a soluției.

10.1.2.5.4. Coborîrea punctului de solidificare al unei soluții de neelectrolit. Punctul de solidificare (congelare) al unei soluții de acest fel este mai scăzut decît cel al dizolvanului. De exemplu, la 760 torr apa îngheață la 0°, iar o soluție molală de zahăr sau de uree îngheață la $-1,86^\circ$; o soluție decimolală de zahăr sau de uree îngheață la $-0,186^\circ$; o soluție centimolală de zahăr sau de uree îngheață la $-0,0186^\circ$ ș.a.m.d.

Din datele de mai sus poate fi enunțată legea *crioscopiei*, descoperită de F. M. Raoult :

— *coborîrea punctului de solidificare al unei soluții este proporțională cu concentrația soluției*;

— *cantități echimoleculare de neelectroliți, dizolvate în cantități egale din același dizolvan, produc aceeași coborîre a punctului de solidificare*.

Prin coborîre molală a punctului de solidificare (constantă crioscopică, K_c) se înțelege coborîrea produsă de un mol de substanță dizolvată în 1 000 g dizolvan.

Constanta crioscopică variază cu compoziția chimică a dizolvantului :

Dizolvant	Apă; Benzen; Naftalină; Ciclohexan; Camfor				
K_c	1,86°;	5,2°;	7°;	20,2°	40°

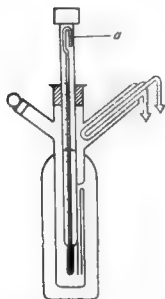


Fig. 112. Reprezentare schematică a unui ebullioscop :

a - termometru Beckmann.

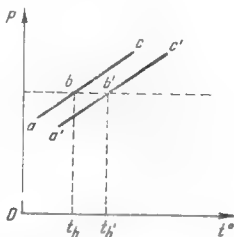


Fig. 113. Reprezentarea variației abc a presiunii de vapori a dizolvantului (apa) și a variației $a'b'c'$ a presiunii de vapori a soluției respective în cadrul ebulioscopiei.

Prin metoda crioscopică se determină masa moleculară. În acest scop se folosește un *crioscop* (fig. 114), prevăzut cu un termometru Beckmann.

Coborîrea punctului de solidificare (Δ_s) este dată de relația :

$$\Delta_s = K_c \frac{1\,000\, m_2}{M_2 m_1}; \quad (230)$$

în care :

m_2 este masa substanței dizolvate; M_2 — masa moleculară a substanței dizolvate; m_1 — masa dizolvantului.

Din relația (230) rezultă masa moleculară M_2 :

$$M_2 = K_c \frac{1\,000\, m_2}{\Delta_s m_1} \quad (231)$$

Figura 115 reprezintă variația presiunii de vapori a dizolvantului și a soluției în cadrul crioscopiei, în care abc și $a'b'c'$ reprezintă variația presiunii de vapori a dizolvantului și respectiv a soluției.

Utilizîndu-se camforul (*p.t.* 177,7°) ca dizolvant, K. Rast a pus la punct un procedeu pentru determinarea maselor moleculare ale neoelectro-

liților solubili în camfor topit și care nu se descompun la $177,7^{\circ}$. În acest procedeu se utilizează în locul termometrului Beckmann un termometru obișnuit, cu ajutorul căruia se măsoară temperatura ca atare până la a 10-a parte dintr-un grad Celsius.

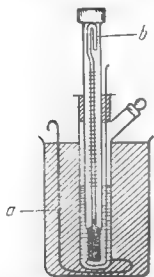


Fig. 114. Reprezentarea schematică a unui crioscop:

a — agitator; *b* — termometru Beckmann.

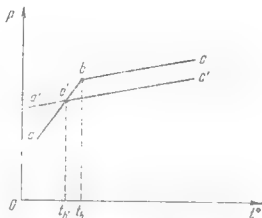


Fig. 115. Reprezentarea variației *a b c* a presiunii de vapori a dizolvantului și a variației *a' b' c'* a presiunii de vapori a soluției în cadrul crioscopiei.

10.2. SISTEME COLOIDALE

Thomas Graham (1861), cercetînd difuziunea soluțiilor printr-o membrană semipermeabilă, a clasificat substanțele în *cristaloide* și *coloide*. Soluțiile celor dintîi difuzează ușor prin membrana respectivă, dînd cristale la evaporarea dizolvantului, spre deosebire de soluțiile celor din urmă care practic nu difuzează, formînd la evaporarea dizolvantului o peliculă cu aspect cleios. Albușul de ou, cleiul și gelatina sînt exemple de substanțe coloidale. Denumirea de soluție coloidală corespunde mai exact realității decît cea de coloid, deoarece acesta reprezintă o stare cu un anumit *grad de dispersie* și nu o substanță, așa cum o considera Th. Graham. Prin *grad de dispersie D* al unei particule se înțelege *înversul diametrului său d*:

$$D = \frac{1}{d} . \quad (232)$$

După gradul de dispersie aceeași substanță formează o soluție moleculară sau o soluție coloidală. De exemplu, NaCl în soluție apoasă este o soluție moleculară (propriu-zisă), în timp ce în etanol absolut formează o soluție coloidală.

În locul noțiunii de soluție coloidală trebuie folosită cea de *sistem coloidal* care are o sferă mai mare.

Orice sistem coloidal conține o fază dispersă și o fază dispersantă (mediu de dispersie), între care există o mare suprafață de separare.

Denumirea de *chimie fizică a sistemelor disperse* reflectă mai bine conținutul acestui capitol decât denumirea perimată de chimie coloidală, deoarece aici se întâlnesc nu numai reacțiile chimice din astfel de sisteme, ci și o serie de proprietăți fizice și procese fizico-chimice.

Tabela 24 cuprinde clasificarea sistemelor disperse după gradul lor de dispersie. Despre clasificarea sistemelor coloidale în funcție de starea de agregare a mediului de dispersie (v. în 1.2.2, tab. 2).

Tabela 24

Clasificarea sistemelor disperse după gradul lor de dispersie

Sisteme	d , cm	D , cm ⁻¹	Caracteristici ale particulelor disperse
1. Cu grad mic de dispersie (dispersie grosieră): <i>emulsiile și suspensiile</i> .	$> 10^{-5}$ ($> 100 \text{ m}\mu$)	$< 10^5$	Nu difuzează prin hîrtia de filtru și nu dializează; vizibile la microscopul optic obișnuit.
2. Cu grad de dispersie coloidală: sisteme coloidale sau solli.	$\approx 10^{-5} - 10^{-7}$ ($100 - 1 \text{ m}\mu$)	$\approx 10^5 - 10^7$	Difuzează prin hîrtia de filtru, fiind reținute de ultrafiltre, nu dializează și sînt vizibile la ultra-microscop.
3. Cu grad de dispersie moleculară sau ionică: soluții moleculare (reale, propriu-zise).	$< 10^{-7}$ ($< 1 \text{ m}\mu$)	$> 10^7$	Difuzează prin toate filtrele, dializează și nu sînt vizibile la ultra-microscop.

10.2.1. METODE DE OBTINERE A LIOSOLILOR

Liosolii sînt de două feluri: *hidrosoli* (cînd mediul de dispersie este apa) și *organosoli* (cînd mediul de dispersie este un dizolvant organic: alcooli, eter etilic etc.).

Metodele de obținere sînt: *de dispersare* și *de asociere* (condensare).

În timp ce metodele de dispersare se bazează pe transformarea unor particule grosiere în particule coloidale, metodele de asociere sînt axate pe apropierea laolaltă a atomilor, a ionilor sau a moleculelor, formîndu-se astfel particule coloidale. Antagonismul dintre cele două categorii de metode se reprezintă schematic astfel:



În transformarea prin dispersare a particulelor grosiere în particule coloidale se consumă energie, pe cînd transformarea atomilor, a ionilor sau a moleculelor în particule coloidale are loc spontan pe seama rezervei

de energie potențială a sistemului. De aceea, pentru obținerea sistemelor coloidale, sînt preferabile metodele de asociere (condensare).

Cele mai cunoscute metode de dispersare sînt: *metoda dispersării electrice*, *a dispersării cu ajutorul ultrasunetelor* și *a dispersării chimice*, iar dintre metodele de asociere: *metoda înlocuirii dizolvantului* și *metoda condensării vaporilor*.

În metoda dispersării electrice, creată de G. Bredig (1898), în apa dintr-un voltmetru se produce un arc electric între doi electrozi, confecționați din metalul care urmează a fi transformat în hidrosol, la trecerea unui curent electric continuu de 110–120 volți. După intrarea voltmetrului în stare de funcționalitate cei doi electrozi sînt distanțați între ei, realizîndu-se astfel arcul electric dorit.

Dacă în locul apei se folosește un lichid organic, la trecerea curentului acesta este descompus, rezultînd astfel un sol impurificat cu carbon. Pentru îmbunătățirea acestei metode Th. Svedberg (1905) a utilizat electrozi de Fe sau Al, metalul ce trebuie dispersat coloidal fiind introdus sub formă de granule în voltmetru. La trecerea unui curent electric continuu de 220 volți între granule se produc mici arcuri electrice. Ulterior Svedberg a înlocuit curentul electric continuu cu unul alternativ de înaltă frecvență.

Cu ajutorul metodei Bredig-Svedberg s-au putut obține *organosoli* ai unor metale în metan lichid, pentan, alcool izobutlic, eter etilic etc., dispersarea metalelor fiind cu atît mai ușoară, cu cît masele lor atomice sînt mai mari.

Svedberg a obținut în 1919 printr-o metodă foarte apropiată de cea precedentă o serie de *alcoolsoli* de Cu, Ag, Au, Zn, Al, Pb, Sn, Pt.

Prin metoda dispersării cu ajutorul ultrasunetelor R. Wood și A. Loomis au obținut emulsii de Hg în apă. Această metodă este eficientă, deoarece amplitudinea vibrațiilor ultrasonore utilizate și diametrul particulelor coloidale sînt de același ordin de mărime (10^{-5} – 10^{-7} cm). Prin aceeași metodă A. Szent-György și A. Szalay au depolimerizat o serie de compuși macromoleculari ca, de exemplu, polistirenul (stiroflexul) care se transformă în stiren și amidonul care trece în dextrină.

Metoda dispersării chimice se mai numește metoda *peptizării*, deoarece cu ajutorul ei proteinele se transformă în peptone. Peptizarea se datorește unei cantități mici dintr-o substanță numită *peptizator* care se adaugă unui precipitat proaspăt obținut din substanța ce urmează a fi dispersată. Peptizatorul reduce interacțiunea particulelor din precipitat, încărcîndu-le cu sarcini electrice de același fel sau micșorîndu-le gradul de solvatare. Datorită acestui fapt particulele respective se depărtează unele de altele, trecînd în sol.

În metoda înlocuirii dizolvantului mediul de dispersie în care faza dispersă formează o soluție moleculară este înlocuit cu alt mediu, în care substanța respectivă nu se dizolvă. De exemplu, turnîndu-se o soluție alcoolică de sulf sau de colofoniu în apă în care aceste substanțe sînt insolubile, rezultă hidrosolii respectivi.

Metoda condensării vaporilor se bazează pe evaporarea în vid a substanțelor și pe condensarea vaporilor formați, obținîndu-se astfel hidrosoli de Cd, Hg, P și S, precum și organosoli de Na, K etc.

10.2.2. METODE DE PURIFICARE A SOLILOR ȘI A COMPUȘILOR MACROMOLECULARI

Cea mai cunoscută metodă de acest fel este *dializa* (metoda *Graham*), adică separarea unei substanțe dispersată coloidal de alta dispersată molecular sau ionic, prin intermediul unei *membrane semipermeabile*. În timp ce moleculele și ionii difuzează prin astfel de membrană, particulele coloidale mari și macromoleculele polimerilor înalți depășind deschiderea porilor membranei semipermeabile, nu pot difuza. Figura 116, *a* reprezintă *dializorul lui Graham*, alcătuit dintr-un vas interior, de forma unui trunchi de con, în care se toarnă solul care dializează, și un vas

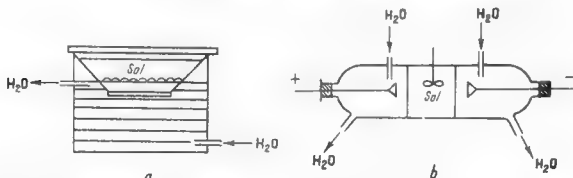


Fig. 116. Reprezentarea schematică a dializorului lui Graham (*a*) și a electro-dializorului (*b*).

exterior, cilindric, în care se află apă distilată. Dializa are loc prin membrana semipermeabilă care reprezintă baza cea mică a vasului interior. Diferența de concentrație dintre sol și dizolvant este menținută de circulația neconținută a apei distilate. *Electrodializa* are loc într-un *electrodializor* (fig. 116, *b*), alcătuit din trei compartimente, dintre care două marginale, ale electrozilor, în care circulă apă distilată, și unul central, unde se află soluția ce trebuie dializată. Compartimentarea electro-dializorului făcându-se cu ajutorul unor membrane semipermeabile, ionii din sol sînt atrași de cei doi electrozi sub acțiunea cîmpului electric, difuzînd prin membranele respective chiar la începutul electro-dializei. Electro-dializorul este utilizat în biochimie, medicină, farmacie, industria medicamentelor, industria alimentară etc.

Separarea particulelor coloidale de moleculele și ionii dizolvantului se mai poate face prin ultracentrifugare, despre care s-a amintit în 1.2.2.1.2.2. și prin *ultrafiltrare* cu ajutorul *ultrafiltrelor*, în care deschiderea porilor este mult mai mică decît la filtrele obișnuite. Un ultrafiltru poate fi confecționat ușor, dacă într-o pilnie *Büchner* se introduce o hîrtie de filtru, peste care se toarnă colodiu, se îndepărtează excesul și pilnia astfel pregătită se pune la uscat.

10.2.3. PROPRIETĂȚILE SISTEMELOR COLOIDALE

Sistemele coloidale manifestă proprietăți *cinetice*, *optice* și *electrice*.

Proprietățile cinetice se datoresc impulsurilor pe care moleculele din mediul de dispersie le exercită asupra particulelor coloidale mici ($d \leq 4 \mu$), mediul de dispersie fiind lichid sau gazos. Această mișcare

neconținută, în zigzag, se numește browniană și s-a amintit despre ea în (6.3.1.). Deoarece la microscop ochiul nostru poate sesiza cel mult 10 mișcări pe secundă ale unei particule coloidale în mișcare browniană, *deplasarea medie*, Δ , a particulei coloidale respective rezultă din relația lui A. Einstein-M. Smoluchowski:

$$\Delta = \sqrt{\frac{2RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi r \eta} \cdot \sqrt{\tau}} = 3,8 \cdot 10^{-9} \sqrt{\frac{T\tau}{r\eta}} \quad (233)$$

în care:

r — este raza particulei; η — viscozitatea mediului; τ — timpul dintre, două observații consecutive.

Prin urmare, *deplasarea medie a unei particule coloidale este proporțională cu rădăcina pătrată a temperaturii absolute T și a timpului τ de observare și invers proporțională cu rădăcina pătrată a razei r a particulei și a viscozității η a mediului de dispersie.*

După intensitatea mișcării browniene particulele microdisperse se clasifică astfel:

— *macroni* (particule ale unor suspensii și emulsii grosiere cu $d > 4 \mu$ a căror mișcare browniană este puțin accentuată);

— *microni* (particule ale unor suspensii și emulsii mai fine cu $d \approx 4-2 \mu$ a căror mișcare browniană este observabilă numai la ultra-microscop);

— *ultramicroni* (submicroni) (particule coloidale și ale soluțiilor compuşilor macromoleculari cu $d \approx 200-2 m\mu$ a căror mișcare *moleculară* este observabilă numai la ultramicroscop);

— *amicroni* (molecule și ioni din soluții reale cu $d < 2 m\mu$ a căror mișcare *moleculară* nu este observabilă la ultramicroscop).

Prin intermediul mișcării browniene s-a dovedit unitatea dialectică a sistemelor disperse și existența moleculelor ca particule reale și nu ipote-tice, așa cum erau considerate anterior.

Prin cercetarea mișcării browniene la ultramicroscop Jean Perrin și Paul Langevin au determinat pentru prima oară pe cale experimentală valoarea numărului lui Avogadro.

Proprietățile optice ale sistemelor coloidale se datoresc luminii care difuzează prin ele. Dintre astfel de proprietăți vor fi amintite pe scurt numai *opalescența* și *efectul Faraday-Tyndall*.

Soli examinați în lumină reflectată prezintă un aspect opalescent (de la piatra prețioasă cu aspect lăptos numită *opal*), deoarece se tulbură ușor și își schimbă culoarea în regiunea spectrală a lungimilor de undă mici. Tulburarea datorată opalescenței este observabilă numai în lumină reflectată, în timp ce tulburarea emulsiilor și suspensiilor este observabilă atât în lumină reflectată cât și în lumină directă (reflectată). Opalescența se datorește difracției luminii, fiind cu atât mai accentuată, cu cât diferența dintre indicii de refracție al fazei disperse și cel al mediului de dispersie este mai mare. De aceea opalescența soluțiilor compuşilor macro-moleculari (soli de proteine) este mai slabă decât cea a solilor unor metale (Ag, Au etc.).

Figura 117 reprezintă observarea efectului Faraday-Tyndall care apare ca un con opalescent la trecerea unui fascicul luminos printr-un mediu de dispersie fluid, în care se află suspendate particule coloidale.

Acest efect este observabil, numai dacă privirea observatorului este perpendiculară pe direcția de propagare a fasciului luminos. Acest fenomen a fost observat inițial de *F a r a d a y* la soli de aur și ulterior de *T y n d a l l* la lio soli și aerosoli, fiind determinat tot de difracția luminii.

Efectul *F a r a d a y-T y n d a l l* este caracteristic sistemelor coloidale și nu poate fi observat în mediile așa-zise „optic vide“ (gaze și lichide fără impurități de dispersare coloidală).

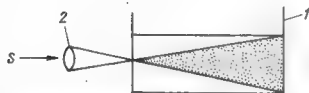


Fig. 117. Observarea efectului *F a r a d a y-T y n d a l l* :

1 - cuvă; 2 - lentilă convergentă; S - sursă luminoasă.

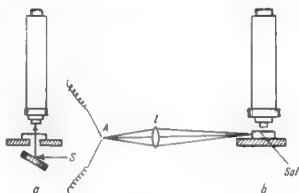


Fig. 118. Reprezentarea schematică a drumului optic al razelor de lumină a în microscopul obișnuit și b în ultramicroscop. S - sursă luminoasă; A - arc electric; l - lentilă convergentă.

Ultramicroscopul și nefelometrul sînt aplicații ale efectului *F a r a d a y-T y n d a l l*.

Figura 118 reprezintă schematic mersul razelor de lumină în microscopul obișnuit a și în ultramicroscop b.



Fig. 119. Imaginea unui sol la ultramicroscop.

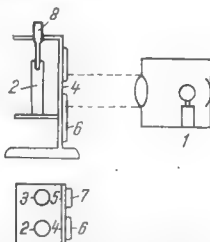


Fig. 120. Reprezentarea schematică a unui nefelometru :

1 - dispozitiv de iluminare; 2 și 3 - cuvețe; 4 și 5 - fante; 6 și 7 - cremaliere; 8 - ocular.

Figura 119 reprezintă imaginea unui sol la ultramicroscop. Aceasta se aseamănă cu bolta cerească într-o noapte senină.

Cu nefelometrul (fig. 120) se măsoară intensitatea opalescenței solilor și gradul de turbureală a emulsiilor, suspensiilor și aerosolilor.

Între intensitatea I_1 a opalescenței soluției de cercetat și intensitatea I_2 a opalescenței soluției etalon, raza r_1 a particulelor din soluția de cercetat și raza r_2 a particulelor din soluția etalon se află relația :

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{r_1^3}{r_2^3}, \quad (234)$$

de unde

$$r_1 = r_2 \sqrt[3]{\frac{I_1}{I_2}}. \quad (235)$$

O relație similară există între intensitățile I_1 și I_2 ale celor două opalescențe și gradele de dispersie D_1 și D_2 :

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{D_2^3}{D_1^3}, \quad (236)$$

de unde

$$D_1 = D_2 \sqrt[3]{\frac{I_2}{I_1}}. \quad (237)$$

Din relația :

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{I_1}{I_2}, \quad (238)$$

în care c_1 este concentrația căutată și c_2 concentrația soluției etalon, se poate determina concentrația c_1 :

$$c_1 = c_2 \frac{I_1}{I_2}. \quad (239)$$

Nefelometrele sînt : *obișnuite* și *fotoelectrice*.

Relația de bază a nefelometrului obișnuit este :

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{h_2}{h_1}, \quad (240)$$

în care h_1 este înălțimea soluției de cercetat și h_2 înălțimea soluției etalon, în momentul în care opalescența ambelor soluții are aceeași intensitate. Din relațiile (235) și (240) rezultă :

$$r_1 = r_2 \sqrt[3]{\frac{h_2}{h_1}}, \quad (241)$$

iar din relațiile (239) și (240) se obține :

$$c_1 = c_2 \frac{h_2}{h_1}. \quad (242)$$

Relațiile de bază ale nefelometrului fotoelectric sînt :

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{i_1}{i_2} \quad (243)$$

și

$$c_1 = c_2 \frac{i_1}{i_2}, \quad (244)$$

în care i_1 și i_2 sînt intensitățile curenților fotoelectrici produși în fotoelement de lumina difuzată atît de soluția de cercetat cit și de soluția etalon.

În soli, la limita de separare dintre faze, există sarcini electrice care imprimă acestor sisteme proprietăți electrice : *electroforeza*, *electroosmoza*, *efectul de curgere* și *efectul de sedimentare* sau *efectul Dorn*.

Prin *electroforeză* se înțelege transportul fazei disperse (solidă sau lichidă) spre anod (anaforeză) sau spre catod (cataforeză), sub acțiunea curențului electric, în timp ce mediul de dispersie rămîne imobil.

Electroosmoza înseamnă transportul mediului de dispersie prin porii unei membrane semiimpermeabile sub acțiunea unui curent electric, în timp ce faza dispersă rămîne imobilă.

Figura 121 reprezintă schematic *electroosmometrul* lui Perrin.

Așadar, în *electroforeză* și *electroosmoză* deplasarea unei faze se datorește existenței unei forțe electromotrice.

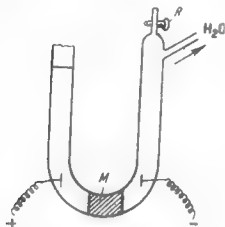


Fig. 121

Fig. 121. Reprezentarea schematică a electroosmometrului lui Perrin:

M - membrană poroasă; R - robinet.

Fig. 122. Reprezentarea schematică a aparatului lui Quincke (efectul de curgere):

G - galvanometru; M - membrană poroasă.

Fig. 123. Reprezentarea schematică a deplasării nisipului în apă în experiența lui Dorn (efectul de sedimentare):

G - galvanometru.

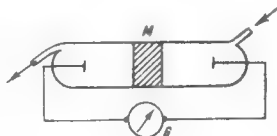


Fig. 122

Fig. 123 →

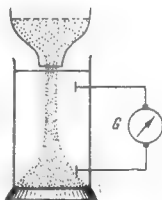


Figura 122 reprezintă schematic *aparatul* lui G. Quincke, referitor la efectul de curgere, iar în figura 123 este reprezentat *dispozitivul* lui F. P. Dorn cu privire la *efectul de sedimentare*.

Deplasarea uneia dintre cele două faze determină existența unei forțe electromotrice care generează :

- un *potențial de curgere* cînd faza lichidă se deplasează, iar cea solidă rămîne imobilă ;
- un *potențial de sedimentare* cînd faza solidă se deplasează, iar cea lichidă rămîne imobilă.

Electroforeza se folosește în procedeul *Cottrell* pentru reținerea pulberilor industriale nocive sau a anumitor deșenuri utile (în coșurile fabricilor sint introduse lame metalice încărcate cu electricitate negativă care resping pulberile și deșeurile încărcate cu același fel de electricitate). Electroforeza servește, de asemenea, și în industria porțelanului : în timp ce particulele mici de caolin suspendate în apă și încărcate negativ sint atrase de un tambur rotitor de Pb încărcat pozitiv, impuritățile de Fe_2O_3 încărcate pozitiv sint respinse, fiind antrenate de curentul de apă.

Electroosmoza servește la deshidratarea barajelor, digurilor și a unor materiale poroase (turbă etc.), precum și la fabricarea cărămidilor.

Proprietățile electrice ale sistemelor coloidale se datoresc existenței unui *strat dublu electric* (fig. 124, b) format din ioni cu sarcini opuse, analog stratului dublu electric al lui *Helmholtz* care ia naștere la introducerea unei lame, de exemplu, de Cu într-o soluție de CuSO_4 , la limita metal-soluție (fig. 124, a). Fiecare particulă coloidală este înconjurată

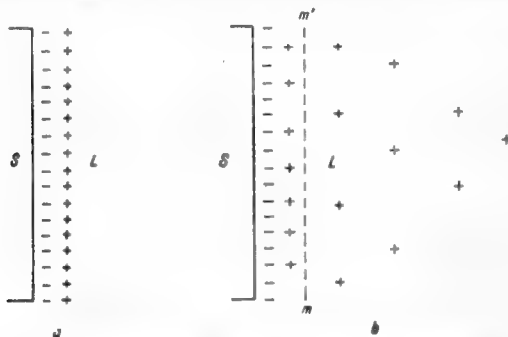


Fig. 124. Reprezentarea schematică a dublului strat electric :

a - stratul dublu al lui *Helmholtz*, b - stratul dublu electric din jurul particulelor coloidale ;
mm' - plan separator între stratul electric interior și cel exterior.

de acest dublu strat electric, alcătuit dintr-un strat electric interior și un strat electric exterior. Stratul interior, compact, monomolecular („monoionic“), se află între suprafața particulei coloidale și planul mm' , în timp ce stratul electric exterior, difuz, are o grosime de cîteva ori mai mare decît a celui precedent. Numărului ionilor de același semn din stratul interior (de exemplu, 17, în figura 124, b) îi corespunde același număr

de ioni de semn contrar, dintre care o parte (de exemplu, 7) în același strat și restul (10) în stratul exterior. După cum se poate observa din figură, concentrația stratului exterior scade odată cu creșterea distanței de la suprafața particulelor coloidale. Deoarece ionii stratului electric exterior au și o mișcare termică dezordonată, limitată, potențialul ξ al acestuia se numește *electrocinetice*.

10.2.4. FENOMENE DE SUPRAFAȚĂ

În general, sistemele coloidale se caracterizează printr-o uriașă suprafață de separare între faze, ceea ce le deosebește radical de soluțiile propriu-zise, moleculare sau ionice. Între *energia superficială* F a unui sistem coloidal și *suprafața totală*, S , a sistemului respectiv există relația :

$$F = \gamma S, \quad (245)$$

în care γ este *tensiunea superficială*. Este preferabil să se utilizeze în locul suprafeței totale S *suprafața specifică*, S_0 , adică suprafața totală a tuturor particulelor disperse cuprinse într-un cm^3 de substanță dispersată.

Presupunindu-se că un corp de forma unui cub de 1 cm^3 este divizat în n cuburi din ce în ce mai mici (tab. 25), se constată următoarele :

Tabela 25

Creșterea suprafeței specifice S_0 cu gradul de dispersie D

Lungimea laturii, d	D, cm^{-1}	Numărul de cuburi, n	S_0
$1 = 10^0 \text{ cm}$	1	1	$6 = 6 \cdot 10^0 \text{ cm}^2$
$0,1 = 10^{-1} \text{ cm}$	10	10^3	$60 = 6 \cdot 10^1 \text{ cm}^2$
10^{-2} cm	10^2	10^6	$600 = 6 \cdot 10^2 \text{ cm}^2$
10^{-3} cm	10^3	10^9	$6 \cdot 10^3 \text{ cm}^2$
$10^{-4} \text{ cm} = 1 \mu$	10^4	10^{12}	$6 \cdot 10^4 \text{ cm}^2 = 6 \text{ m}^2$
$10^{-5} \text{ cm} = 100 \text{ m}\mu$	10^5	10^{15}	$6 \cdot 10^5 \text{ cm}^2 = 60 \text{ m}^2$
$10^{-6} \text{ cm} = 10 \text{ m}\mu$	10^6	10^{18}	$6 \cdot 10^6 \text{ cm}^2 = 600 \text{ m}^2$
$10^{-7} \text{ cm} = 1 \text{ m}\mu$	10^7	10^{21}	$6 \cdot 10^7 \text{ cm}^2 = 6000 \text{ m}^2$
$10^{-8} \text{ cm} = 0,1 \text{ m}\mu$	10^8	10^{24}	$6 \cdot 10^8 \text{ cm}^2 = 60000 \text{ m}^2$

— *suprafața specifică a sistemelor coloidale este direct proporțională cu gradul lor de dispersie și invers proporțională cu dimensiunile particulelor :*

$$\frac{S'_0}{S''_0} = \frac{D'}{D} = \frac{d''}{d'}, \quad (246)$$

— numărul particulelor sistemului dispers este direct proporțional cu cubul gradului de dispersie și invers proporțional cu cubul dimensiunilor particulelor :

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{D_1^3}{D_2^3} = \frac{d_2^3}{d_1^3}. \quad (247)$$

La suprafața de separare dintre fazele sistemelor eterogene se produc fenomene de sorbție. Substanța care absoarbe se numește *sorbant*, iar cea absorbită, alcătuită din particule în mișcare de translație, sub formă de gaz (vapori), lichid pur, soluție sau suspensie se numește *sorbat*. După modul în care particulele mobile ale sorbatului difuzează numai la suprafața sorbantului sau în toată masa sa, sorbția este de două feluri : *adsorbție* (sorbție superficială) și *absorbție* (sorbție de volum).

Cînd în interacțiunea particulelor sorbantului cu cele ale sorbatului se produc forțe van der Waals (de coeziune sau de adeziune), sorbția se numește *fizică*; sorbția însoțită de formarea unei substanțe noi se numește *chimică* (chimiosorbție sau chemosorbție) și este, la rîndul ei, de două feluri : chimiosorbție *adsorbțivă* și chimiosorbție *absorbțivă*.

10.2.4.1. Adsorbția

Însușirea corpurilor poroase (cărbune amorf, diatomit, tuf vulcanic etc.) de a concentra la suprafața lor gaze sau vapori a fost cunoscută de multă vreme. De exemplu, botanistul M. S. Tvet a descoperit în 1906 *adsorbția cromatografică* (cromatografia), iar N. D. Zelinski a folosit pentru prima oară în 1915 cărbunele activat ca adsorbant al gazelor în cartușul filtrant al măștii antigaz.

La trecerea unei soluții printr-o coloană de adsorbție în care se află un adsorbant pulverulent, se constată o succesiune bine delimitată a substanțelor adsorbite : în partea de sus a coloanei sînt adsorbiți componenții a căror capacitate de adsorbție este maximă, iar în partea de jos a acesteia componenții a căror capacitate de adsorbție este minimă. Astfel, M. S. Tvet a separat din soluția de clorofilă 8 componenți diferiți colorați. Benzile colorate ale coloanei de adsorbție formează laolaltă o *cromatogramă*.

Metoda cromatografică a fost dezvoltată apoi de E. N. Gapon, B. P. Nicolski și este utilizată la separarea atât a compușilor organici colorați cît și a compușilor anorganici colorați și chiar incolori. Pe cale cromatografică se separă aminoacizi, proteine, vitamine, enzime etc. utilizîndu-se ca substanțe adsorbante : Al_2O_3 , silicagel, argile, zeoliți, rășini sintetice etc. În ultima vreme utilizîndu-se ca adsorbant hîrtia de filtru, metoda se numește *cromatografie pe hîrtie*. Se cunoște, de asemenea, *cromatografia în fază gazoasă*, *cromatografia în strat subțire* etc.

Denumirea de adsorbție a fost introdusă de fiziologul german Emil Du Bois-Reymond, substanța care adsoarbe numîndu-se *adsorbant*, iar cea adsorbită *adsorbat*.

Adsorbția este de două feluri : *pozitivă* a cînd este urmată de creșterea concentrației stratului superficial, și *negativă* b (desorbție) cînd este urmată

de scăderea concentrației în stratul respectiv. Ambele procese *antagoniste* sînt în echilibru dinamic :



Figura 125 reprezintă schematic adsorbția pozitivă, *a*, și cea negativă, *b*, pe suprafața unei soluții.

Adsorbția are loc la limita de separare a fazelor : gaz-soluție, lichid-soluție, lichide nemiscibile (L_1 și L_2), gaz-solid și soluție-solid.

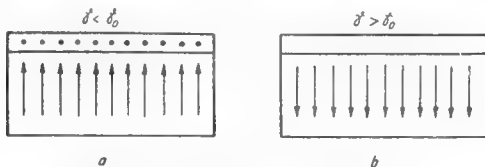


Fig. 125. Reprezentarea schematică a adsorbției :

a - pozitivă și *b* - negativă.

Mărimea *A* a adsorbției se exprimă prin cantitatea *x* de adsorbat pe unitatea de suprafață *S* :

$$A = \frac{x}{S} . \quad (248)$$

Mărimea *a* a adsorbției se exprimă, de asemenea, prin cantitatea *x* de substanță adsorbită pe unitatea de masă *m* :

$$a = \frac{x}{m} . \quad (249)$$

J. W. G i b b s, cercetînd adsorbția la limita de separație gaz-soluție, a stabilit în 1876 ecuația ce-i poartă numele :

$$A = - \frac{c}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{dc} , \quad (250)$$

în care :

A este mărimea adsorbției ; *c* — concentrația soluției ; *R* — constanta gazelor $= 8,31 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{kmol}^\circ\text{K}}$; *T* — temperatura absolută ; $\left(- \frac{d\gamma}{dc} \right)$ activitatea superficială.

Activitatea superficială se notează de obicei cu litera *G* în onoarea lui G i b b s :

$$- \frac{d\gamma}{dc} = G = \frac{ART}{c} , \quad (251)$$

mărima acestuia exprimându-se în unități *gibbs*. O unitate gibbs este egală cu $1 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot 1 \text{ mol}^{-1}$.

Din ecuația lui Gibbs se constată că mărimea adsorbției este invers proporțională cu temperatura absolută. Altfel spus la scăderea temperaturii adsorbția crește și desorbția scade, iar la creșterea temperaturii adsorbția scade și desorbția crește.

Prin reprezentarea grafică a ecuației lui Gibbs pentru $T = \text{constant}$ ($RT = \text{constant}$) se obține o curbă numită izotermă de adsorbție,

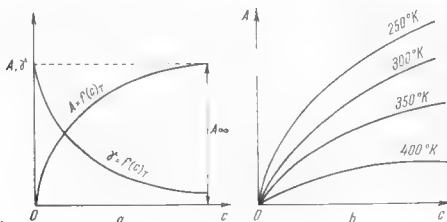


Fig. 126. Reprezentare schematică :

a - Izotermele de adsorbție $A = f(c)_T$ și curba $\gamma = f(c)_T$, precum și b - Izotermele de adsorbție A la diverse temperaturi.

$A = f(c)_T$, (fig. 126, a). În aceeași diagramă este reprezentată și curba $\gamma = f(c)_T$, iar izotermele de adsorbție A la diverse temperaturi sînt reprezentate în figura 126, b.

După I. Langmuir, L. G. Gurvici etc. forțele de adsorbție sînt legături chimice, exercitate de centrele de adsorbție asupra particulelor adsorbantului, iar după M. Polany sînt de natură fizică, datorindu-se forțelor van der Waals. Există și altă concepție recentă care conferă forțelor de adsorbție un caracter mixt, fizico-chimic.

Din punctul de vedere al practicii adsorbția gazelor pe adsorbanți solizi a devenit una dintre preocupările centrale ale cercetării de specialitate. Ecuația acestui gen de adsorbție este cea dată de H. Freundlich :

$$\frac{x}{m} = a = kc^{\frac{1}{n}}, \quad (252)$$

sau

$$\frac{x}{m} = a = kp^{\frac{1}{n}}, \quad (253)$$

în care :

a este mărimea adsorbției în moli pe 1 g de adsorbant ; c — concentrația de echilibru la adsorbția din soluție ; p — presiunea de echilibru la adsorbția gazelor ; k și n sînt constante dintre care k variază în limite foarte mari, iar $1/n$ este subunitar, fiind cuprins între 0,1 și 0,9.

Stabilitatea solilor, suspensiilor și emulsiilor este mai redusă decât cea a soluțiilor obișnuite, datorită unor factori exteriori (temperatură, lumină, electricitate etc.) și unor substanțe care produc coagularea acestora, adică precipitarea fazei disperse.

Coagularea înseamnă în sens larg procesul de creștere a particulelor coloidale din soli sub influența unor factori exteriori, ceea ce determină micșorarea gradului de dispersie al sistemelor coloidale.

În sens restrâns prin coagulare se înțelege însă numai etapa finală a procesului amintit, adică precipitarea fazei disperse sau transformarea completă a solului în gel.

Coagularea se desfășoară în două etape consecutive: o etapă latentă în care acest proces este observabil numai la ultramicroscop și o etapă propriu-zisă (evidentă) în care procesul respectiv este observabil cu ochiul liber.

În timp ce solii liofotici se caracterizează printr-o etapă latentă, foarte scurtă, a coagulării, urmată de etapa ei evidentă care se încheie cu precipitarea fazei disperse, solii liofili au o etapă latentă, foarte lungă, a coagulării, care nu este urmată totdeauna de etapa ei evidentă: în majoritatea cazurilor în solii liofili se formează gelul fără a se depune mai întâi faza dispersă sub formă de precipitat.

Coagularea se datorește unor factori ca, de exemplu, ridicarea temperaturii, ultracentrifugarea, agitarea mecanică, adaosul de electroliți etc.

Prin prag de coagulare se înțelege concentrația minimă, c , a unui electrolit în stare să determine coagularea evidentă a unui sol oarecare. Pragul este exprimat în milimoli la 1 litru de soluție.

Inversul pragului de coagulare se numește putere, P , de coagulare a electrolitului.

La coagularea solilor cu ajutorul electroliților trebuie cunoscute două reguli: regula semnului sarcinii electrice și regula Hardy-Schultze care se referă la valența ionilor coagulanți.

Pentru ca un electrolit oarecare să coaguleze un sol, trebuie să conțină ioni ale căror sarcini electrice să neutralizeze pe cele ale particulelor disperse. În timp ce, de exemplu, solul pozitiv de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ este coagulat de anioni, solii negativi de As_2S_3 , Ag , Au , celuloză etc. sunt coagulați de cationi.

Un ion a cărui valență este mare are o putere coagulantă mai mare (un prag de coagulare mai mic) decât alt ion cu o valență mai mică. De exemplu, față de solul negativ de As_2S_3 rapoartele dintre pragurile de coagulare ale KCl , BaCl_2 și AlCl_3 au valorile:

$$c_{\text{KCl}} : c_{\text{BaCl}_2} : c_{\text{AlCl}_3} = 49,5 : 0,69 : 0,093$$

Considerându-se pragul de coagulare al ionului Al^{3+} egal cu unitatea, se poate scrie:

$$c_{\text{K}^+} : c_{\text{Ba}^{2+}} : c_{\text{Al}^{3+}} = 532 : 7,4 : 1.$$

Rapoartele dintre puterile de coagulare ale aceluiași ioni sînt :

$$P_{K^+} : P_{Ba^{2+}} : P_{Al^{3+}} \approx 1 : 7,4 : 532.$$

Ionii cu aceeași valență respectiv aceeași sarcină electrică se deosebesc între ei prin puterea lor de coagulare care este cu atît mai mare, cu cît raza ionului hidratat este mai mică (potrivit legii lui C o u l o m b). În funcție de capacitatea lor de coagulare ionii au fost grupați în așa-numitele *serii liotropе*.

Seria liotropă a cationilor metalelor alcaline este :

$$P_{Cs^+} > P_{Rb^+} > P_{NH_4^+} > P_{K^+} > P_{Na^+} > P_{Li^+}$$

adică puterea de coagulare crește de la Li^+ la Cs^+ .

Seria liotropă a unor ioni negativi este :

$$P_{CNS^-} > P_{I^-} > P_{Br^-} > P_{NO_3^-} > P_{Cl^-} > P_{F^-}$$

adică puterea de coagulare crește de la F^- la CNS^- .

Puterea de coagulare a ionilor organici este mai mare decît cea a ionilor minerali. De exemplu, în raport cu KCl, la coagularea hidrosolului de $Al(OH)_3$ *picratul de potasiu* are o putere de coagulare de 5 ori mai mare, iar la coagularea hidrosolului de As_2S_3 *clorhidratul de anilină* are o putere de coagulare de 20 de ori mai mare și *clorhidratul de morfină* de 120 de ori mai mare.

Prin coagulare mutuală (reciprocă) se înțelege coagularea unui sol cu alt sol care are o sarcină electrică opusă. De exemplu, particulele coloidale din solul de $Fe(OH)_3$, încărcate pozitiv, sînt coagulate cu ajutorul particulelor coloidale din solul de As_2S_3 , încărcate negativ. Coagularea reciprocă a solilor se mai numește procedeu Biltz, după numele celui care a cercetat-o.

Prin coagularea solilor liofobi se obține un *precipitat* sau *coagulat*. Sub acțiunea unui peptizator are loc retransformarea coagulatului în fază dispersă în cursul peptizării.

Peptizarea este, de fapt, opusul coagulării, deoarece particulele coagulatului dobîndesc sarcina electrică a ionilor peptizatori și se resping reciproc, producîndu-se afinarea acestuia. Coagulatul afinat trece, la rîndul lui, prin mișcare browniană, în soluție.

10.2.6 SOLI LIOFILI

Astfel de soli se cunosc și sub numele de soluții ale unor compuși macromoleculari, fiind sisteme omogene cu grad de dispersie molecular, respectiv ionic. Solii liofili sînt formați din macromolecule, spre deosebire de solii liofobi care sînt alcătuiți din *miceli* (micele). Tabela 26 reprezintă proprietățile solilor liofobi și ale celor liofili.

Trebuie subliniat faptul că solii liofili deși sînt soluții reale, totuși — datorită dimensiunilor mari ale macromoleculelor componente — diferă radical de soluțiile propriu-zise.

Proprietăți ale solilor liofobi și ale celor liofili

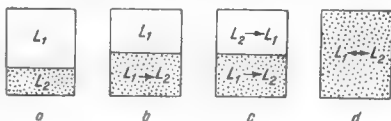
Soli liofobi	Soli liofili
a) Iau naștere prin acțiunea unor factori exteriori sau cu ajutorul unei acțiuni de natură chimică;	a) Se formează fiind o substanță macromoleculară absoarbe un lichid cu o masă moleculară mică;
b) Faza dispersă și mediul de dispersie nu interacționează, adică între fazele respective există liofobie;	b) Faza dispersă și mediul de dispersie interacționează, adică între fazele respective există liofilie;
c) Viscositatea fazei disperse se deosebește puțin de cea a mediului de dispersie;	c) Viscositatea fazei disperse se deosebește foarte mult de cea a mediului de dispersie;
d) Coagularea este ireversibilă și poate fi efectuată cu cantități mici de electroliți;	d) Coagularea este reversibilă și se face cu cantități mari de electroliți;
e) Prezintă un efect Faraday-Tyndall accentuat și o mișcare browniană puternică;	e) În locul efectului Faraday-Tyndall prezintă un con de lumină difuză, iar mișcarea browniană este foarte slabă;
f) Cel mai mulți soli liofobi sînt suspensii ($S \rightarrow L$)	f) Solii liofili sînt sisteme omogene lichide, binare, numite și emulsii ($L_1 \rightarrow L_2$)

10.2.7. IMBIBIȚIE

Prin imibiție se înțelege procesul în care o substanță cu o masă moleculară mare absoarbe un lichid a cărui masă moleculară este mică, mărindu-și foarte mult volumul. De exemplu, gelatina, imbibindu-se cu apă își mărește volumul de aproape 14 ori.

Dizolvarea unui compus macromolecular are loc în patru etape:
 — etapa inițială în care solventul pur, L_1 , și compusul macromolecular, L_2 , formează un sistem eterogen bifazic (fig. 127, a);
 — etapa de imibiție în care o parte din solventul pur se imbibă în compusul macromolecular, $L_1 \rightarrow L_2$, delimitându-se două faze lichide: solventul pur și solventul imbibat în compusul macromolecular (fig. 127, b);

Fig. 127. Reprezentarea schematică a etapelor de dizolvare a unui compus macromolecular, L_2 , într-un solvent, L_1 .



— etapa formării celei de a doua soluții, $L_2 \rightarrow L_1$, în care se delimitează tot două faze: soluția compusului macromolecular în solvent, $L_2 \rightarrow L_1$, și solventul imbibat în compusul macromolecular (fig. 127, c);
 — etapa dizolvării totale, adică trecerea sistemului eterogen bifazic într-un sistem omogen, $L_1 \rightarrow L_2$, (fig. 127, d).

Dizolvarea cauciucului în benzen, a triazotatului de celuloză în acetona, a proteinelor în apă și a celulozei în soluția cuproamoniacală, numită și *reactiv Schweitzer* sau *cuproxam*, trece prin toate etapele amintite mai sus.

Imbibiția are un rol însemnat în etapa preliminară a procesului de digestie bucală și gastrică, în umectarea fructelor și legumelor deshidratate, precum și a pesmeților, în fierberea unor alimente la 100° sau la temperaturi superioare (în autoclave), în apariția edemelor și în contracția musculară. Pregătirea cleiurilor și lacurilor prin dizolvarea unor compuși macromoleculari în apă, fabricarea mătăsii artificiale, tăbăcirea, merce-rizarea firelor de bumbac și prelucrarea celulozei prin procedee alcaline sînt, de asemenea, aplicații ale imbibiției.

10.2.8. APA LIBERĂ ȘI APA LEGATĂ

În compușii macromoleculari imbibați cu apă, acest solvent se înfățișează în două forme principale: sub formă de apă *liberă* (capilară) și sub formă de apă *legată* care, la rîndul ei, este de două feluri: *apă de cristalizare* și *apă de hidratare*.

Canitatea de apă legată din compușii macromoleculari este cu atît mai mare, cu cît aceștia sînt mai hidrofilii. De exemplu, în agar-agar canitatea de apă este de două ori mai mare decît conținutul acestuia în substanță uscată.

Apa liberă se deosebește de cea legată și prin unele proprietăți fizice. Astfel, în timp ce apa liberă îngheață la 0° și 760 torr, are o densitate mică ($\rho = 1 \text{ g/cm}^3$) și o constantă dielectrică foarte mare ($\epsilon = 80$), apa legată îngheață cu mult sub 0°, are o densitate dublă ($\rho = 2 \text{ g/cm}^3$) și o constantă dielectrică mică ($\epsilon = 2$), din care cauză capacitatea sa ioni-zantă față de electroliți este neglijabilă.

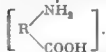
Apa legată se comportă în organism ca o substanță semisolidă. Astfel se explică faptul că în organismul unor viețuitoare conținutul în substanță uscată deși este foarte mic în raport cu cel în apă legată, totuși forma acestora rămîne aceeași. De exemplu, meduza conține abia 1% substanță uscată față de 99% apă legată și are totuși o formă proprie toemai datorită caracterului semisolid al apei legate.

Canitatea de apă legată din organismele tinere este mai mare decît cea din organismele vîrstnice și de aceea, odată cu îmbătrînirea organismelor, conținutul în apă legată al acestora din urmă descreește. Can-titatea de apă legată din plantele rezistente la secetă și ger este mai mare decît la plantele lipsite de astfel de rezistență.

10.2.9. COLOIZI ELECTROLITICI

Proteinele, roșul de Congo etc. formînd soluții coloidale și fiind disociate electrolitic se numesc *coloizi electrolitici*. În cursul ionizării acestor substanțe se formează un *microion*, adică un ion obișnuit, difuzibil printr-o membrană semipermeabilă, și un *macroion* nedifuzibil.

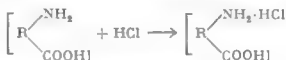
Proteina, fiind *neionogenă* la *punctul izoelectric*, nu dă săruri nici cu acizi și nici cu bazele și de aceea se reprezintă prin formula generală :



În mediu acid fiind reacționabilă numai gruparea ei aminică, proteina se comportă ca o bază, reprezentându-se prin formula :



Proteina sub această formă reacționează cu acizi, de exemplu, cu HCl, dînd *clorhidrat* :



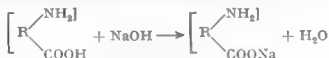
care, la rîndul lui, disociază electrolitic :



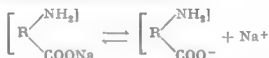
În mediu bazic fiind reacționabilă numai gruparea ei carboxilică proteina se comportă ca un acid, reprezentându-se prin formula :



Proteina sub această formă reacționează cu hidroxizii alcalini, de exemplu, cu NaOH, dînd *proteinat de sodiu* :



care, la rîndul lui, disociază electrolitic :



10.2.10. TEORIA LUI F. DONNAN ASUPRA ECHILIBRULUI DE MEMBRANĂ

Separîndu-se o soluție de NaCl (fig. 128, *a*) cu o membrană semi-permeabilă de colodiu, de exemplu, concentrația *c* a ionilor fiind aceeași în ambele compartimente, sistemul este în echilibru.

Introducîndu-se în compartimentul 1 proteinat de Na, A⁻Na⁺, concentrația ionilor Na⁺ devine 2*c* și echilibrul dispare (fig. 128, *b*). Între timp unii dintre ionii Na⁺ și Cl⁻ difuzează prin membrana *M* în compartimentul 2, potrivit relației lui F. D o n n a n :

$$[\text{Na}^+]_1 [\text{Cl}^-]_1 = [\text{Na}^+]_2 [\text{Cl}^-]_2 \quad (254)$$

și astfel echilibrul este restabilit.

Relația lui F. Donnan este satisfăcută dacă :

$$[\text{Na}^+]_1 > [\text{Na}^+]_2$$

$$[\text{Cl}^-]_1 < [\text{Cl}^-]_2$$

Însemnându-se cu x cantitatea de ioni care difuzează, figura 128, *c* reprezintă starea finală.

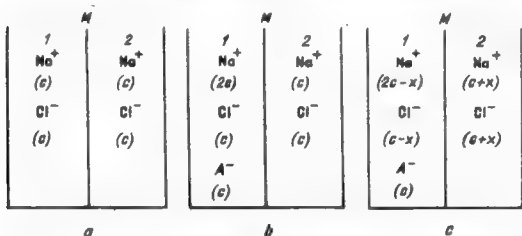


Fig. 128. Reprezentarea schematică a echilibrului de membrană :

a - starea de echilibru ; *b* - introducerea proteinelor de sodiu în compartimentul 1 ; *c* - restabilirea echilibrului de membrană ; *M* - membrană semipermeabilă de colodiu.

Trebuie subliniat faptul că ionii Na^+ și Cl^- difuzează numai perechi-perechi, deoarece în caz contrar difuziunea lor n-ar fi posibilă datorită forțelor electrostatice create între fețele membranei semipermeabile.

Viteza de transport a ionilor din primul în ultimul compartiment este :

$$v_1 = (2c - x)(c - x), \quad (255)$$

iar viteza de transport a ionilor din ultimul în primul compartiment este :

$$v_2 = (c + x)(c + x) \quad (256)$$

La un moment dat echilibrul de membrană fiind dinamic, cele două viteze se egalează între ele :

$$v_1 = v_2, \quad (257)$$

sau

$$(2c - x)(c - x) = (c + x)(c + x), \quad (258)$$

$$2c^2 - cx - 2cx + x^2 = c^2 + 2cx + x^2, \quad (259)$$

$$2c^2 - 3cx + x^2 = c^2 + 2cx + x^2, \quad (260)$$

$$c^2 - 5cx = 0, \quad (261)$$

$$x = \frac{c^2}{5c} = \frac{c}{5}. \quad (262)$$

La echilibru concentrația ionilor Na^+ este în compartimentul 1 :

$$2c - x = 2c - \frac{c}{5} = \frac{9c}{5}, \quad (263)$$

și în compartimentul 2 :

$$c + x = c + \frac{c}{5} = \frac{6c}{5}, \quad (264)$$

îndeplinindu-se condiția :

$$[\text{Na}^+]_1 > [\text{Na}^+]_2$$

În aceleași condiții de echilibru concentrația ionilor Cl^- este în compartimentul 1 :

$$c - x = c - \frac{c}{5} = \frac{4c}{5}, \quad (265)$$

și în compartimentul 2 :

$$c + x = c + \frac{c}{5} = \frac{6c}{5}, \quad (266)$$

îndeplinindu-se condiția :

$$[\text{Cl}^-]_1 < [\text{Cl}^-]_2$$

Concentrațiile ionilor difuzibili prin membrana M deosebindu-se una de alta, se formează între fețele membranei respective forța electromotrice, E , dată de relația lui Nernst :

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_1}{c_2} \quad (267)$$

în care :

R este constanta gazelor $= 8,315 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{kmol}^\circ\text{K}}$; T - temperatura absolută ; z - valența ionului ; F - un faraday (96 494 coulombi), adică suma sarcinilor electrice elementare ale ionilor dintr-un ion-gram de ioni monovalenți ;

c_1 și c_2 sînt concentrațiile NaCl din compartimentele 1 și 2.

Teoria lui F. Donnan, completată de Jacques Leob, explică repartiția ionilor unor săruri în hematii și în plasma sanguină. Cu ajutorul acestei teorii ne dăm seama, de exemplu, de faptul că în hematii concentrația substanțelor proteice (proteinate de Na) este mai mare decît în plasma sanguină, iar în aceasta din urmă concentrația în clorură de sodiu este mai mare decît în hematii, drept urmare trecerii selective a ionilor Na^+ și Cl^- din-spre hematii spre plasma sanguină și viceversa, conform ecuației lui Donnan.

Figura 129 reprezintă schematic echilibrul de membrană Donnan și Alnaud, în care membrana semipermeabilă este de hexacianoferat (II) cupric, prin care ionii K^+ și Cl^- difuzează, iar ionii cristaloizi $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ sînt nedifuzibili.

M	
1	2
K^+	K^+
$(2c - x)$	$(c + x)$
Cl^-	Cl^-
$(c - x)$	$(c + x)$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	
(c)	

Fig. 129. Reprezentarea schematică a echilibrului de membrană Donnan-Alnaud.

M - membrană de $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Într-o soluție concentrată de gelatină se formează prin răcire lentă o masă cvasisolidă, ca o piftie, a cărei suprafață vibrează la cea mai mică atingere. Cvasisolidificarea soluției concentrate de gelatină se numește *gelatinizare* (gelifiere), iar produsul format astfel *gel*.

Geluri se formează, de asemenea, dacă în soli se adaugă electroliți. De exemplu, solul de SiO_2 sau de CeO_2 se gelifică prin adaos de electroliți. Gelatinizarea se deosebește de coagulare, deoarece în timp ce la formarea unui gel faza dispersă și mediul de dispersie se prind laolaltă într-o masă omogenă, în coagulare cele două faze se separă între ele.

Faza dispersă a unui gel are o structură reticulară, alcătuiind o *stromă*, adică o rețea continuă, în ochiurile căreia se află mediul de dispersie lichid și particule coloidale izolate. Datorită acestui fapt gelurile au proprietăți de trecere între substanțele solide și cele lichide.

10.2.12. TIXOTROPIE

După o constatare a lui H. Freundlich gelurile formate prin răcire sau prin adaos de electroliți se transformă în soli prin agitare. *Trecerea unui gel în sol prin agitare se numește tixotropie* (gr. *tixis*, atingere + gr. *tropos*, schimbare). După câțiva timp solul se transformă din nou în gel :



transformarea respectivă fiind reversibilă și izotermă.

Tixotropia are un rol important în natură și în tehnică. În natură, de exemplu, fluiditatea respectiv cvasisoliditatea protoplasmei se datorează tixotropiei. Soliditatea aparentă a terenurilor nălăștinoase și fluidizarea unor straturi geologice alcătuite din argile bentonitice se datoresc, de asemenea, tixotropiei. Argilelor bentonitice li se datorește alunecarea rocilor situate deasupra lor și, de aceea, sunt utilizate ca atare la forarea puțurilor adinci, în extracția șteiului.

Modelarea plastilinei, amestecarea și aplicarea cu pensula a culorilor de ulei sint tot aplicații ale tixotropiei. Malaxarea anumitor substanțe se bazează, de asemenea, pe tixotropie, deoarece prin acest procedeu se realizează atât amestecarea substanțelor respective cât și fluidizarea lor.

10.2.13. COACERVARE ȘI COACERVATE

Primele lucrări despre *coacervare* (lat. *coacervare*, aglomerare) au fost efectuate de cercetătorii olandezi N. G. Bugenberg de Jong și H. R. Kruyt (1929). Aceștia au constatat că amestecîn-

du-se o soluție apoasă de gelatină cu o soluție apoasă de gumă arabică, ambele soluții avind aceeași concentrație (2%), aceeași temperatură (35°) și același pH (3,5), se formează unele picături care imprimă soluției rezultate o anumită opalescență. Prin introducerea soluției respective la termostat la temperatura amintită picăturile se aglomerează și se depun la fundul vasului, dind un lichid foarte vâcos numit *coacervat*. Acest strat conține aproape toată cantitatea de substanță dizolvată și ocupă

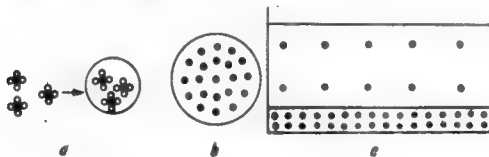


Fig. 130. Reprezentarea schematică a coacervării :

a - formarea picăturii primare ultramicroscopice din macromolecule hidratate , b - picătura secundară alcătuită din picături primare , c - coacervatul în stratul inferior în echilibru cu lichidul din stratul superior

aproape a șasea parte din volumul total al soluției, deasupra coacervatului aflindu-se un alt strat lichid foarte diluat, cu care este în echilibru (fig. 130).

Coacervarea unui sol se produce și cu ajutorul unor compuși *micro-moleculari* (substanțe cu moleculă mică), electroliți respectiv neelectroliți. De exemplu, dacă într-o soluție de gelatină, la punctul izoelectric și la 50°, se adaugă treptat Na_2SO_4 respectiv $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, particulele dispersate se unesc cu o anumită cantitate de apă, formind inițial picături *ultramicroscopice*. Acestea se aglomerează, la rindul lor, devenind vizibile la microscop sau chiar cu ochiul liber și apoi se separă pentru a da naștere coacervatului în echilibru cu lichidul diluat de deasupra.

Coacervatul astfel obținut conține pe lângă gelatină și apă electrolitului, respectiv neelectrolitului ce a fost adăugat într-o concentrație mult mai mică decât în stratul lichid de deasupra.

La introducerea coacervatului produs prin amestecarea soluției de gelatină cu cea de gumă arabică într-un câmp electric se constată că din picăturile sale se desprind alte picături mai mici care migrează la electrozi. Dacă însă în același coacervat se adaugă o sare neutră (care nu schimbă pH-ul mediului), se produce un regres al coacervării.

Coacervatele care regresează într-un câmp electric sau sub influența unor săruri neutre se numesc coacervate *complexe*, spre deosebire de altele care nu manifestă astfel de proprietăți și se numesc coacervate *simple*.

Coacervarea are un rol însemnat în natură și în tehnică. De exemplu, protoplasma celulară se compoartă ca un coacervat format din proteine și apă (I. A. Oparin), explicindu-se astfel stabilitatea și reactivitatea protoplasmei. În coacervatele proteice complexe, obținute pe cale artificială, picăturile mici de coacervat adsorb din exterior substanțe care interacționează cu proteinele, iar în picăturile mai mari de coacervat se

formează un fel de *vacuole*. I. A. Oparin, ținând seamă de aceste fapte experimentale, a tras concluzia că apariția materiei vii se datorește nu moleculelor proteice, ci unor grupări ale acestora care s-au izolat din hidrosferă sub forma picăturilor de coacervat.

Cercetătorii sovietici A. S. Kanikova și M. G. Krișman susțin că apariția materiei vii poate fi explicată și fără coacervate, deoarece unele dintre fenomenele acestora sînt observate și la macromoleculele proteinelor.

Coacervatele sînt folosite din ce în ce mai mult în cosmetică și industria farmaceutică (creme de față, săpunuri lichide etc.).

10.2.14. SINEREZA

Odată cu îmbătrînirea unui gel fazele acestuia se separă una de alta, separarea respectivă fiind numită de Th. Graham (1864) *sinereză* (gr. *sinereo*, unesc). Figura 131 reprezintă schematic diferitele



Fig. 131. Reprezentarea schematică a sinerezei :
a, b și c — diferitele faze ale procesului.

etape (a, b, c) ale sinerezei. Faza dispersă, separată la sfîrșitul sinerezei, este un gel concentrat numit *gel sineretic*, iar mediul de dispersie, separat în același timp, este un lichid diluat numit *lichid sineretic*.

Sinereza are loc fie spontan (sinereză spontană), fie sub acțiunea unor substanțe (sinereză forțată).

Maturarea brinzeturilor, uscarea săpunului, a piinii și a celorlalte produse de panificație, a pastei de amidon și a viscozei în industria textilă sînt exemple de aplicații ale sinerezei în practică.

10.2.15. ACȚIUNEA PROTECTOARE A SOLILOR LIOFILI

Acțiunea solilor liofili asupra celor liofobi, cărora le mărește stabilitatea față de electroliți, se numește o *acțiune de protecție*, iar solii liofili folosiți în acest scop se numesc *coloizi protectori*. Astfel, citeva picături dintr-o soluție de gelatină, turnate în hidrosolul roșu de aur, îi măresc acestuia stabilitatea față de acțiunea coagulantă a electroliților.

Mecanismul acțiunii de protecție a fost explicat de R. A. Zsigmondy: prin adsorbția particulelor mai mici de sol liofil împreună cu părțile lor de solvatare particula de sol liofob dobindește liofilie.

Atît în natură cît și în tehnică acțiunea protectoare a solilor liofili are o mare importanță. Astfel, în sînge unele săruri care se află în stare coloidală, se mențin ca atare atît timp, cît sînt protejate de compuși macromoleculari proteici. În anumite boli concentrația coloizilor de protecție se micșorează, astfel încît sărurile pe care aceștia le protejează

precipită parțial, depunându-se, de exemplu, sub formă de *calculi renali* (litiază renală), *calculi biliari* (litiază biliară) etc.

Colargolul (hidrosol de Ag) și *protargolul* (Ag coloidal în proteinat), utilizați sub formă de picături în unele boli de ochi, sint protejați mai întâi cu dextrină.

Solii de Pd și Pt, utilizați drept catalizatori în chimia organică, sint protejați în prealabil cu substanțe proteice.

Formarea *purpurei lui Cassius* (Au coloidal) care este folosită la colorarea în roșu a sticlei de rubin se datorește protejării exercitate de acidul stanic coloidal H_4SnO_4 asupra particulelor coloidale de Au.

În acest scop diclorura de staniu, $SnCl_2$, este oxidată la $SnCl_4$ pe seama $AuCl_3$ care este redusă la Au coloidal:



iar coloidul de protecție, H_4SnO_4 , rezultă prin hidroliza $SnCl_4$:



10.2.16. SUSPENSII

O suspensie este un sistem dispers alcătuit dintr-o fază dispersă solidă și un mediu de dispersie lichid $S \rightarrow L$, cu un grad de dispersie mult mai mic ($D \approx 10^3 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$) decît al solilor liofobi și al celor liofili ($D \approx 10^5 - 10^7 \text{ cm}^{-1}$).

Suspensiile sint de două feluri: *hidrosuspensii* și *organosuspensii*, după cum mediul de dispersie este apa și respectiv un lichid organic oarecare.

Folosirea în cataliza eterogenă a unor suspensii drept catalizatori, ca de exemplu, suspensia uleioasă de Ni care se întrebuințează la hidrogenarea catalitică a uleiurilor vegetale, se datorește caracterului puternic adsorbant al suspensiilor.

Anumite materiale de construcție ca, de exemplu, cimentul, varul etc., unele produse ceramice (faianță, porțelan etc.) și anumite insecto-fungicide (suspensii de sulf, compuși de arsen, cupru etc.) sint utilizate sub formă de suspensii.

10.2.17. EMULSII

O emulsie este un sistem dispers format din două faze lichide puțin solubile una în cealaltă, $L_1 \rightarrow L_2$. Picăturile fazei dispersate, L_1 , în mediul de dispersie, L_2 , avînd dimensiuni mici ($1-50 \mu$), sint observabile numai la microscop.

Între lichidele care formează o emulsie trebuie să existe o diferență de polaritate. Astfel, în timp ce unul dintre lichidele respective este polar, celălalt trebuie să fie mai puțin polar sau nepolar, un lichid organic hidrofob, numit de obicei „ulei”. Din acest punct de vedere emulsiile sint de două feluri: *ulei în apă*, $u \rightarrow a$, și *apă în ulei*, $a \rightarrow u$.

După cantitatea relativă a fazei disperse emulsiile sint tot de două feluri: *diluate* și *concentrate* (diluate cînd concentrația fazei disperse este

sub 2% din volumul total și concentrate cînd concentrația respectivă este cel puțin 2% din același volum).

Emulsionarea se datorește dispersării reciproce a lichidelor puse în contact și stabilizării sistemului dispers rezultat. Pentru dispersarea reciprocă a lichidelor se utilizează mai ales ultrasunetele.

Stabilizarea emulsiilor este determinată de acțiunea unor substanțe numite *stabilizatori* (emulgatori). În lipsa unui stabilizator adecvat are loc *coalescența*, adică spargerea emulsiei, prin separarea fazelor emulsiei la care ne referim.

Stabilitatea unei emulsii se mărește, dacă stabilizatorul utilizat este o substanță tensioactivă, care micșorează tensiunea superficială, γ , la limita dintre cele două faze. Stabilitatea crește și mai mult dacă stabilizatorul este un electrolit, deoarece în acest caz în jurul particulelor de emulsie se formează un dublu strat electric.

Cercetătorul sovietic P. A. Rebinder și colaboratorii săi au dovedit că unii stabilizatori, odată cu micșorarea tensiunii superficiale, formează și o *peliculă protectoare* la suprafața picăturilor, care împiedică spargerea emulsiei. De aceea stabilizatorii respectivi au fost numiți *peliculogeni*. În această grupă intră unele substanțe macromoleculare naturale ca, de exemplu, agar-agarul, amidonul, gumele, proteinele, saponinele și unii compuși macromoleculari sintetici (săpunuri etc.).

Din categoria stabilizatorilor menționăm stabilizatorii în stare solidă: argilele, creta, gipsul, negrul de fum și oxizii metalelor grele, care acționează în mod similar.

10.2.17.1. Mecanismul emulsionării

Dacă într-o pilnie de separare se agită apă și ulei în prezența unui stabilizator tensioactiv, se formează inițial anbele emulsii: $u \rightarrow a$ și $a \rightarrow u$, dintre care se menține numai prima emulsie, ultima fiind distrusă. Figura 132 reprezintă schematic acțiunea unui stabilizator tensioactiv.

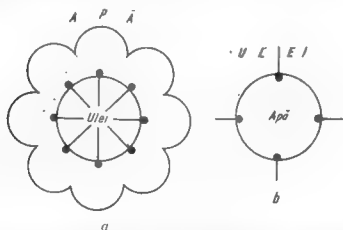


Fig. 132. Reprezentarea schematică a acțiunii unui stabilizator tensioactiv:
a — ulei în apă; b — apă în ulei.

Adsorbția moleculelor stabilizatorului tensioactiv la suprafața picăturii de ulei este reprezentată în figura 132, a: moleculele stabilizatorului se orientează cu grupările hidrofile (carboxil, hidroxil etc.) spre apă și cu cele *oleofile* (radicali alchilici sau arilici), care sînt nepolare, spre ulei.

Datorită acestui fapt partea hidrofilă a stabilizatorului se dizolvă în apă, iar partea sa oleofilă se dizolvă în ulei. Drept urmare, la limita ulei-apă tensiunea superficială, γ , se micșorează, fapt care favorizează formarea emulsiei $u \rightarrow a$, iar pelicula protectoare formată de stabilizator la suprafața picăturilor determină stabilizarea emulsiei formate. Picăturile de ulei hidrofobe manifestă după protejare o oarecare hidrofilie. Stabilizarea emulsiei crește și mai mult, când stabilizatorul este un săpun, deoarece prin disociația electrolică a acestuia, picăturile de ulei se încarcă negativ, respingându-se între ele. Orientarea moleculelor stabilizatorului cu gruparea hidrofilă spre picătura de apă în care aceasta se dizolvă, este reprezentată schematic în figura 132, b.

Formarea emulsiei inverse $a \rightarrow u$ se datorește utilizării ca stabilizator a unei substanțe hidrofobe, cum este, de exemplu, săpunul de calciu, care se dizolvă în ulei și nu în apă.

Dacă într-o emulsie $u \rightarrow a$, care a fost stabilizată cu un săpun alcalin, se adaugă o cantitate suficientă de CaCl_2 , se formează un săpun de Ca în urma interacțiunii acidului gras liber din ulei, cu CaCl_2 . Săpunul de Ca avind o acțiune antagonistă față de săpunul alcalin, are loc spargerea emulsiei $u \rightarrow a$ și formarea unei emulsii inverse $a \rightarrow u$. Dacă în aceasta din urmă se toarnă o cantitate suficientă din soluția unui hidroxid alcalin, se formează un săpun alcalin, datorită căruia are loc spargerea emulsiei $a \rightarrow u$ și în locul ei se formează emulsia $u \rightarrow a$. Transformarea reciprocă a celor două tipuri de emulsii se numește *inversarea fazelor*:



Laptele este un exemplu de emulsie $u \rightarrow a$, iar untul un exemplu de emulsie inversă $a \rightarrow u$. Obținerea untului se datorește transformării primei emulsii în ultima, fie prin agitarea laptelui în putinee, fie prin centrifugarea acestuia.

Însemnătatea emulsiilor în natură și tehnică este uriașă. Astfel, laptele, limfa și singele, de exemplu, sînt amestecuri complexe, formate din soluții reale, soli liofili și emulsii, emulsionarea celor mai însemnate substanțe hrănitoare datorîndu-se proteinelor care stabilizează emulsiile respective. În grupul emulsiilor naturale amintite mai sus intră, de asemenea, țifeiul și latexul (sucul lăptos al plantelor de cauciuc).

Emulsiile se utilizează pe scară largă în industria cauciucului, la fabricarea săpunului, în industria farmaceutică, în industria produselor lactate (smîntînă, frișcă, unt) etc.

Flotația cu uleiuri, utilizată la îmbogățirea minereurilor, se bazează pe proprietatea unor săruri ca, de exemplu, Ag_2S , CuS , ZnS , PbS , SnS etc. de a fi hidrofobe și oleofile și pe hidrofilia și oleofobia rocilor de aluminosilicați amestecate cu cantități infime de minereuri utile.¹

10.2.18. SPUME

1

O spumă este acel sistem dispers eterogen în care faza dispersă este aerul sau un gaz oarecare, iar mediul de dispersie este un lichid. Aerul, respectiv gazul se prezintă sub forma unor bule separate unele de altele prin pelicule formate din lichidul dispersant. Spumele se obțin fie prin

barbotarea aerului sau a gazului într-un lichid, fie prin agitarea lichidului într-un mediu gazos.

Spumele concentrate se stabilizează cu ajutorul unor stabilizatori numiți *spumânți* care sînt de trei feluri: *slabi*, *puternici* și *intermediari*. În grupul spumantilor slabi intră unele substanțe organice, tensioactive, cu mase moleculare mici (alcooli, fenoli, acizi carboxilici, amine).

Spumantii puternici sînt substanțe organice, macromoleculare (proteine) care formează pelicule rezistente, puternic hidratate, iar din grupul spumantilor intermediari fac parte săpunurile.

Spumele, avînd un efect dăunător în unele procese de fabricație ca, de exemplu, la fabricarea zahărului, sînt labilizate cu ajutorul unor substanțe numite *antispumânți*.

Figura 133 reprezintă schematic *flotația cu spumă* care este procedul optim pentru îmbogățirea minereurilor utile. Pulberea fină, obținută cu ajutorul ciocanelor automate, numite

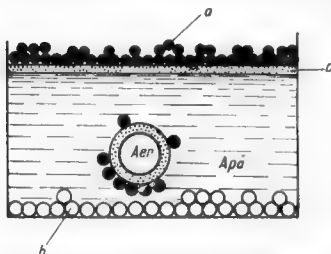


Fig. 133. Reprezentarea schematică a flotației cu spumă :

a - minereu util; b - minereu steril; c - ulei de pin.

concasoare, este suspendată în apă. Introducîndu-se în suspensia respectivă un *agent de flotație* ca, de exemplu, *ulei de pin*, se formează bule de aer, la suprafața cărora sînt adsorbite particule de minereu util. Astfel de particule, fiind vehiculate de bulele amintite, ajung la suprafață, putînd fi separate astfel de cele ale minereului steril care rămîn la partea de jos a vasului de flotație.

10.2.19. AEROSOLI

Un aerosol este acel sistem dispers eterogen în care mediul de dispersie este aerul sau un gaz oarecare, iar faza dispersă este o substanță lichidă, $L \rightarrow G$, sau solidă fin pulverizată $S \rightarrow G$. În primul caz aerosolii se numesc *cețuri* și în ultimul caz *fumuri*.

Cețurile pot fi denumite mai corect *aerocmulșii*, iar fumurile *aerosuspensii*, deoarece sînt comparabile prin gradul lor de dispersie ($D \approx 10^3 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$) cu emulsiile și suspensiile.

Aerosolii au un rol important ca *centre de condensare* în formarea ploii. *Curecubeul*, alcătuit din arce concentrice colorate în culorile spectrului solar, se formează datorită picăturilor de apă fin dispersate în aer care, comportîndu-se ca niște prisme optice, descompun razele luminoase, la ieșirea lor din ele, în cele șapte culori principale în partea opusă Soarelui: *roșu, oranj, galben, verde, albastru, indigo și violet (ROGVAIV)*.

Haloul (gr. *halos*, cerc, disc) este alcătuit din zone luminoase, circulare și colorate în jurul Soarelui și al Lunii, care se produc prin refracția

razelor luminoase în picăturile de apă sau în cristalele de gheață prezente în straturile superioare ale atmosferei.

Insecto-fungicidele numite și *pesticide* se întrebuințează sub formă de aerosoli, fiind împrăștiate deasupra obiectivelor din avion sau din aparate special amenajate.

Aplicarea lacului (lăcuire) sau a unor metale (metalizare) pe suprafața unor obiecte poate fi efectuată și prin intermediul aerosolilor, iar administrarea unor medicamente (antibiotice, ape sulfuroase, iodurate etc.), prin inhalare, se poate face numai sub formă de aerosoli.

10.2.20. SOLI SOLIZI (SOLUȚII SOLIDE)

Un sol solid este acel sistem dispers eterogen în care faza dispersă (S_1) este solidă, iar mediul de dispersie (S_2) este tot solid ($S_1 \rightarrow S_2$). Sticlele (sticla de rubin, cu Au coloidal, emailurile etc.), pietrele prețioase naturale (rubin, topaz, safir etc.) sarea gemă și aliajele metalelor sînt principalele exemple de soli solizi.

10.2.21. SISTEME SEMICOLOIDALE

Detergenții inclusiv săpunurile, culorile de anilină, anumite substanțe tanante și unii alcaloizi intră în grupul sistemelor semicolooidale.

Un sistem semicolooidal este un amestec format din soluția moleculară și din cea coloidală a unei substanțe care reprezintă faza dispersă, comună ambelor faze între care există un echilibru dinamic:

soluție moleculară \rightleftharpoons soluție coloidală

Datorită acestui fapt sistemul coloidal manifestă proprietăți caracteristice atât soluțiilor moleculare cît și celor coloidale. Este remarcabil faptul că la temperaturi ridicate și concentrații mici se manifestă cu precădere proprietățile soluțiilor moleculare, iar la temperaturi joase și concentrații mari se manifestă mai ales proprietățile soluțiilor coloidale.

11

TEORII ACTUALE REFERITOARE LA ELECTROLIȚI

Unele dintre teoriile referitoare la electroliți ca, de exemplu, teoria clasică a disociației electrolitice, elaborată de S. Arrhenius în 1887 (9.1) și teoria cu privire la electroliții tari, elaborată de P. Debye și E. Hückel în 1923 (v. 9.2), se referă la soluții apoase de electroliți slabi (prima) și de electroliți tari (ultima).

11.1. IONIZAREA ACIZILOR ȘI A BAZELOR SLABE

11.1.1. IONIZAREA ACIZILOR

Un acid *monoprotic* (monobazic) ca, de exemplu, acidul acetic, $\text{CH}_3\text{—COOH}$, ionizează la dizolvarea sa în apă într-o singură *treaptă de ionizare*, deoarece conține în moleculă un singur atom de H ionizabil:



Ionul de hidroniu, H_3O^+ , se hidratează cu 3 molecule de apă, dînd ionul complex foarte stabil, $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sau H_9O_4^+ . Apa exercită asupra acizilor tari un *efect de nivelare*, astfel încît în soluție aproape nu există nici un acid mai tare decît ionul de hidroniu. Proprietățile comune tuturor acizilor ca, de exemplu, însușirea de a avea gust acru, de a înroși hîrtia (soluția) de turnesol și de a da săruri prin neutralizarea lor cu bazele se datoresc ionilor de hidroniu existenți în soluție.

Un acid triprotic (tribazic) ca, de exemplu, acidul ortofosforic, H_3PO_4 , ionizează la dizolvarea sa în apă în trei trepte de ionizare, deoarece conține în moleculă trei atomi de H ionizabili:



În soluția aproape a acestui acid există, așadar, pe lângă ioni H_3O^+ , mulți anioni H_2PO_4^- , puțini anioni HPO_4^{2-} și foarte puțini ioni PO_4^{3-} , avîndu-se în vedere valorile din ce în ce mai mici ale constantelor K_a de aciditate în cele trei trepte de ionizare ($K_{a1} = 7,5 \cdot 10^{-3}$, $K_{a2} = 6,2 \cdot 10^{-8}$ și $K_{a3} = 4,8 \cdot 10^{-13}$). Pe cînd în prima treaptă de ionizare formarea ionilor H_3O^+ se datorește interacțiunii moleculelor de H_3PO_4 cu cele ale apei, în celelalte trepte de ionizare tendința de formare a ionilor H_3O^+ este mult mai redusă, datorită faptului că moleculele apei interacționează cu anionii H_2PO_4^- și respectiv cu anionii HPO_4^{2-} care, la rîndul lor, își exercită atracția electrostatică asupra ionilor H_3O^+ existenți în soluție. Altfel spus atracția electrostatică exercitată de anionii amintiți mai sus asupra ionilor H_3O^+ ecranează formarea acestora din urmă.

Comportarea unui acid se datorește solventului în care există. De exemplu, acidul azotic, HNO_3 , care este un acid tare în soluție apoasă:



în HF lichid se comportă ca o bază:



iar acidul percloric, HClO_4 , care este cel mai tare și mai stabil dintre oxiacizii clorului, se comportă ca o substanță *amfoteră* (gr. *amphoteron*, ambele) sau *amfiprotică* în HF lichid:



În cazul acizilor slabi concentrația ionilor H^+ , $[H^+]$, este aproximativ proporțională cu rădăcina pătrată a constantei de aciditate :

$$[H^+] \approx \sqrt{cK_a} \quad (268)$$

De exemplu, știindu-se că acidul acetic are constanta de aciditate, K_a , egală cu $1,85 \cdot 10^{-5}$, concentrația ionilor H^+ în soluția sa decimolară este :

$$[H^+] = \sqrt{0,1 \cdot 1,85 \cdot 10^{-5}} = 1,36 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l.}$$

Constanta de aciditate, K_a , este cu atât mai mare, cu cât acidul respectiv este mai tare. Tabela 27 cuprinde valorile constantelor de aciditate ale unor acizi monoprotici și poliprotici.

Tabela 27

*Constante de aciditate ale unor acizi
în soluție apoasă, la 25°*

Acizi monoprotici	K_a
Acid fluorhidric, HF	$6,7 \cdot 10^{-4}$
Acid azotos, HNO_2	$4,5 \cdot 10^{-4}$
Acid formic, $H-COOH$	$1,76 \cdot 10^{-4}$
Acid acetic, CH_3-COOH	$1,75 \cdot 10^{-5}$
Acid monocloracetic, $ClCH_2-COOH$	$1,40 \cdot 10^{-3}$
Acid tricloracetic, $Cl_3C-COOH$	$2 \cdot 10^{-1}$
Acid cianhidric, HCN	$7,2 \cdot 10^{-10}$
Acid fenic (fenol), C_6H_5-OH	$1,3 \cdot 10^{-10}$

Acizi poliprotici	K_{a_1}	K_{a_2}	K_{a_3}
Acid sulfuric, H_2SO_4	$\approx \infty$	$2 \cdot 10^{-2}$	—
Acid sulfuros, H_2SO_3	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	—
Hidrogen sulfurat, H_2S	$6,3 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-12}$	—
Acid fosforic, H_3PO_4	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	$4,8 \cdot 10^{-13}$
Acid carbonic, H_2CO_3	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$5,7 \cdot 10^{-11}$	—
Acid oxalic, $HOOC-COOH$	$5 \cdot 10^{-2}$	$5,2 \cdot 10^{-6}$	—
Acid malonic, $HOOC-CH_2-COOH$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-6}$	—

11.1.1.1. Activități ale moleculelor și ionilor

Prin activitate a unei molecule sau a unui ion se înțelege produsul dintre concentrația c a moleculei sau a ionului respectiv și coeficientul f de activitate :

$$a = cf. \quad (269)$$

Prin utilizarea activităților în locul concentrațiilor se obține *constantă de aciditate termodinamică*, independentă de dizolvant. De exemplu, un acid slab HA ionizează la dizolvarea în apă :



constantă K de echilibru a acestei reacții fiind :

$$K = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]}, \quad (270)$$

în care concentrațiile sînt exprimate în moli/litru.

Soluția acidului de mai sus fiind diluată, concentrația apei (55,5 moli/l) poate fi considerată constantă și inclusă în constanta de echilibru, astfel încît în cazul soluțiilor diluate ale acizilor slabi constanta K_a de aciditate este :

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}, \quad (271)$$

sau

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}]}. \quad (272)$$

Cînd relația (272) se referă la soluții diluate, $[\text{H}^+]$ reprezintă de fapt tot $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

Constanta K'_a de aciditate termodinamică este :

$$K'_a = \frac{a_{\text{A}^-} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{HA}}} = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}]} \cdot \frac{f_{\text{A}^-} \cdot f_{\text{H}^+}}{f_{\text{HA}}} = K_a \frac{f_{\text{A}^-} \cdot f_{\text{H}^+}}{f_{\text{HA}}}. \quad (273)$$

În cazul soluțiilor diluate ale acizilor slabi coeficientul de activitate al moleculelor neionizate, f_{HA} , este egal cu unitatea, astfel încît relația (273) devine :

$$K'_a = K_a(f_{\text{A}^-} \cdot f_{\text{H}^+}) = K_a(f_{\pm})^2 \quad (274)$$

în care $(f_{\pm})^2$ se numește *coeficient de activitate mediu* al ionilor A^- și H^+ . Logaritmul acestui coeficient fiind :

$$\lg f_{\pm} = -A\sqrt{\mu} \quad (275)$$

în care A este o constantă egală cu 0,509 și μ este *tăria ionică a soluției*, egală cu produsul αc , dintre gradul de ionizare α și concentrația c a soluției.

Înlocuindu-se și aplicându-se logaritmi în relația (274) se obține relația :

$$\lg K_a = \lg K'_a - 2A\sqrt{ac}, \quad (276)$$

cu ajutorul căreia au fost calculate constantele de aciditate termodinamice ale $\text{CH}_3\text{—COOH}$ în soluție apoasă la 18° și la diferite concentrații (tab. 28).

Tabela 28

Constante de aciditate ale $\text{CH}_3\text{—COOH}$ în soluție apoasă de diferite concentrații, la 18°

c , moli/l	α	$10^5 K_a$	$10^5 K'_a$
0,000028	0,539	1,77	1,75
0,000111	0,328	1,78	1,75
0,000218	0,248	1,78	1,75
0,00103	0,124	1,80	1,75
0,00591	0,054	1,82	1,75
0,00981	0,042	1,83	1,75
0,0523	0,019	1,85	1,72
0,119	0,012	1,85	1,69

11.1.2. IONIZAREA BAZELOR SLABE

Există baze tari și baze slabe. NaOH , KOH și Ba(OH)_2 sînt exemple de baze tari, alcătuite din ioni, iar NH_3 este un exemplu de bază slabă formată din molecule.

Bazele tari prin topire sau prin dizolvare în apă pun în libertate ioni existenți în rețelele lor cristaline. De exemplu, NaOH și KOH prin topire pun în libertate ioni componenți într-o singură treaptă deoarece bazele respective sînt monoacide :



în timp ce Ba(OH)_2 , fiind o bază diacidă, pune în libertate prin topire ioni săi în două trepte :



Cînd NaOH , KOH și Ba(OH)_2 se dizolvă în apă, ioni eliberați interacționează cu moleculele apei, formînd ioni hidratați : $\text{Na}^+ \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}^+ \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ și $\text{Ba}^{2+} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Ionul hidroxil, HO^- , se hidratează cu 3 molecule de apă, dînd ionul complex, $\text{HO}^- \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sau H_3O_4^- , în soluție apoasă neexistînd nici o altă

bază mai tare decât ionul HO^- . Proprietățile comune tuturor bazelor ca, de exemplu, însușirea de a avea gust leșietic, de a înalbastri hirtia (soluția) roșie de turnesol și de a da săruri prin neutralizare cu acizii se datorese ionului hidroxil prezent în soluție.

Cind NH_3 se dizolvă în apă, are loc reacția conform ecuației :



în care se formează ioni de amoniu și ioni hidroxil.

În această reacție apa comportându-se ca un acid slab, echilibrul este deplasat mult spre stînga. Aplicîndu-se legea acțiunii maselor, se poate scrie :

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{HO}^-]}{[\text{NH}_3][\text{H}_2\text{O}]}, \quad (277)$$

sau

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{HO}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1,75 \cdot 10^{-5}, \quad (278)$$

în care K_b se numește *constantă de bazicitate*.

Cu cît această constantă este mai mare, cu atît baza respectivă este mai tare. Tabela 29 cuprinde constantele de bazicitate ale unor baze în soluție apoasă, la 25°.

În apa pură există în cantități foarte mici ioni de hidroniu, H_3O^+ , și ioni hidroxil, HO^- , rezultați în reacția de autoprotoliză a apei :



Apa comportîndu-se ca un acid foarte slab, constanta sa de aciditate este :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ (la } 25^\circ\text{)}. \quad (279)$$

Deoarece $[\text{H}_2\text{O}]$ este constantă, poate fi inclusă în constanta de echilibru de mai sus, rezultînd *produsul ionic al apei* sau *constantă de autoprotoliză*, K_w :

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-] = K_a \cdot 55,5 = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ (la } 25^\circ\text{)} \quad (280)$$

Între constantele de aciditate, bazicitate și autoprotoliză există relația :

$$K_a \cdot K_b = K_w. \quad (281)$$

Un hidroxid metalic ca, de exemplu, $\text{M}^{\text{III}}(\text{OH})_3$ se comportă ca un acid :



ca o bază :



Tabela 29

Constante de bazicitate ale unor baze în soluție apoasă la 25°

Baze	Constanta de bazicitate K
Metilamină, CH_3-NH_2	$4,1 \cdot 10^{-4}$
Amoniac, NH_3	$1,76 \cdot 10^{-5}$
Anilină, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}_2$	$3,8 \cdot 10^{-10}$
Difenilamină ($\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$	$7,6 \cdot 10^{-14}$

sau ca un electrolit amfoter (amfolit), cum este, de exemplu, $\text{Al}(\text{OH})_3$ care, în mediu puternic acid, se comportă ca o bază slabă :



iar în mediu puternic alcalin ca un acid slab :



Dihidroxidul de zinc, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, manifestă același caracter amfoter :



Acidul arsenios, $\text{As}(\text{OH})_3$ este, de asemenea, un amfolit :



11.2. TEORIA TRANSFERULUI DE PROTONI

Această teorie a fost elaborată de J. N. Brønsted și T. M. Lowry în 1923, în mod independent unul de altul, pentru înlăturarea lipsurilor teoriei disociației electrolitice.

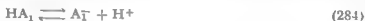
Conform teoriei transferului de protoni un acid, AH, este acea substanță ale cărei molecule manifestă tendința de a ceda cîte un proton, transformîndu-se în anionii respectivi care se numesc *baze conjugate anionice* :



Fiecare anion A^- , la rîndul lui, tinde să accepte cîte un proton, transformîndu-se în *acidul conjugat* HA :



Protonul nu poate exista însă în stare liberă în soluție apoasă, astfel încît ecuațiile (282) și (283) nu reflectă realitatea. Dacă însă sînt însumate două ecuații de forma :



se obține ecuația :



care se referă la oricare dintre reacțiile acizilor și bazelor. În această ecuație HA_1 este acidul conjugat al bazei A_1^- și HA_2 acidul conjugat al bazei A_2^- .

Reacțiile cu transfer de protoni se mai numesc *reacții protolitice*.

Conform teoriei transferului de protoni există trei categorii de acizi :

— *acizi neutri* (fără sarcini electrice) : $\text{CH}_3\text{—COOH}$, HCl , H_2SO_4 , HNO_3 etc. cărora le corespund bazele conjugate anionice : $\text{CH}_3\text{—COO}^-$, Cl^- , HSO_4^- , NO_3^- ;

— *acizi cationici*: H_3O^+ și NH_4^+ cărora le corespund bazele neutre: H_2O și respectiv NH_3 ;

— *acizi anionici*: HSO_4^- , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} cărora le corespund bazele anionice: SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} .

Conform aceleiași teorii există două categorii de baze:

— *baze neutre* (fără sarcini electrice): NH_3 , aminele și $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$;

— *baze anionice*: HO^- , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$, NH_2^- , CH_3COO^- , Cl^- etc.

Apa ca dizolvant se comportă fie ca un acid:



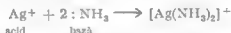
fie ca o bază:



11.3. ACIZI LEWIS

După G. N. Lewis (1923) *acizii sînt compuși deficienți în electroni care formează o legătură coordinativă cu perechea de electroni neparticipanți ai unei baze.*

Potrivit acestei teorii substanțe ca BF_3 , SO_3 și Ag^+ sînt exemple de acizi Lewis:



Deși noțiunea de acid Lewis are o sferă mai largă decît cea de acid Brønsted, cu greu pot fi încadrate în teoria lui G. N. Lewis reacții cu transfer de protoni ca, de exemplu:



deoarece CH_3COOH și NH_4^+ nu sînt substanțe deficiente în electroni. Prin urmare, în timp ce acizii Brønsted sînt *protici*, adică *donori de protoni*, acizii Lewis sînt *acceptori de electroni*. Ținîndu-se seama de cele amintite mai sus, este recomandabil ca denumirea de acid să fie atribuită numai acizilor protici. Este remarcabil faptul că și în teoria lui G. N. Lewis definiția noțiunii de bază, ca substanță donoare de electroni, este aceeași ca în teoria transferului de protoni.

11.4. NEUTRALIZARE

Reacția exotermă dintre un acid HA și o bază BOH în care se formează o sare AB și apă se numește neutralizare. Cantitățile de acid și de bază trebuie să fie echivalente pentru ca neutralizarea să fie completă. Astfel, la neutralizarea soluției apoase de H_2SO_4 cu NaOH sau cu $Ca(OH)_2$, 1 mol de H_2SO_4 fiind echivalent cu 2 moli de NaOH sau cu 1 mol de $Ca(OH)_2$, este necesar ca 1 mol de H_2SO_4 să reacționeze cu 2 moli de NaOH sau cu 1 mol de $Ca(OH)_2$:



În timpul neutralizării se degajă o cantitate de căldură numită *căldură de neutralizare*. Oricare ar fi compoziția chimică a acizilor și bazelor tari în soluție apoasă la diluare infinită (pentru 18° și presiunea de 760 torr), căldura de neutralizare este aceeași ($\Delta H = -13,7$ kcal/mol), neutralizarea fiind reprezentată prin ecuația termochimică:



Căldura de neutralizare a acizilor tari cu baze tari în mediu anhidru și căldura de neutralizare a acizilor slabi cu baze slabe sînt mai mici decît $-13,7$ kcal/mol).

11.4.1. CURBE DE NEUTRALIZARE

Neutralizarea unui acid tare, HCl, cu o bază tare, NaOH, se reprezintă astfel:



Figura 134 reprezintă unele curbe de neutralizare.

La neutralizarea unui acid tare (HCl) cu o bază tare (NaOH) (curba 1-1) are loc o trecere bruscă de la $pH = 3$ la $pH = 10$. Pentru determinarea punctului de echivalență se utilizează fie roșu de metil, fie fenolftaleină. Această curbă este simetrică atît față de punctul neutru cît și față de punctul de echivalență.

La neutralizarea unui acid slab (CH_3-COOH) cu o bază tare (NaOH) curba de neutralizare 2-1 este asimetrică față de punctul neutru, iar punctul de echivalență se află în mediu bazic. De aceea indicatorul utilizabil este fenolftaleina.

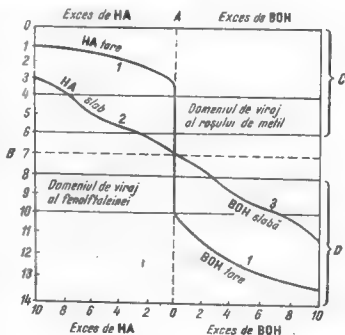


Fig. 134. Curbe de neutralizare:

A - punct de echivalență; B - punct neutru; C - domeniul acid; D - domeniul bazic

La neutralizarea unui acid tare (H_2SO_4) cu o bază slabă (NH_3) curba de neutralizare 1—3 este asimetrică față de punctul neutru, iar punctul de echivalență se aplică în mediu acid. De aceea indicatorul utilizabil este roșu de metil.

La neutralizarea unui acid slab ($\text{CH}_3\text{—COOH}$) cu o bază slabă (NH_3) curba de neutralizare 2—3 are aspectul din figura 134 și punctul de echivalență nu poate fi obținut.

11.5. CONCENTRAȚIA IONILOR DE HIDROGEN

Constanta K_w , egală cu $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]$ sau cu $\alpha_{\text{H}^+} \cdot \alpha_{\text{HO}^-}$, numită *produs ionic al apei* sau *constantă autoprotolitică a apei*, a fost determinată pe cale *conductometrică* de F. W. Kohlrausch.

În apa pură $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-] = 1,01 \cdot 10^{-7}$ și $K_w = 1,02 \cdot 10^{-14}$. Deoarece un litru de apă conține $1000/18 = 55,5$ moli de apă constanta K_a de ionizare a apei este de 55,5 ori mai mică:

$$K_a = \frac{1,02 \cdot 10^{-14}}{55,5} = 0,018 \cdot 10^{-14} = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ (la } 25^\circ\text{)}.$$

Produsul ionic al apei determinat pe cale *potențiometrică* are o valoare apropiată ($K_w = 0,95 \cdot 10^{-14}$) de a celui determinat prin *conductometrie*.

Produsul ionic al apei crește cu temperatura (tab. 30).

Tabela 30

Valori ale produsului ionic al apei la diferite temperaturi

	0°	10°	18°	20°	22°	30°	50°
K	$0,13 \cdot 10^{-14}$	$0,36 \cdot 10^{-14}$	$0,71 \cdot 10^{-14}$	$0,86 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-14}$	$1,89 \cdot 10^{-14}$	$5,6 \cdot 10^{-14}$

La temperatura obișnuită $K_w = 10^{-14}$. Prin urmare:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-] = \sqrt{K_w} \approx 10^{-7}. \quad (288)$$

Acizii tari sînt practic total ionizați în soluții apoase. Astfel, într-o soluție 0,01 *n* de HCl, concentrația ionilor de hidroniu este în jur de 0,01 ion-gram/litru. Produsul ionic al apei, $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]$, fiind constant și aproape egal cu 10^{-14} , concentrația ionilor hidroxil, $[\text{HO}^-]$ din aceeași soluție este egală cu 10^{-14} ion-gram/litru. În mod analog într-o soluție 0,01 *n* de NaOH, concentrația ionilor hidroxil este în jur de 0,01 ion-gram/litru, iar $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14}$ ion-gram/litru.

La introducerea în apă pură a unor cantități crescînde de HCl gazos activitatea ionilor H^+ , α_{H^+} , crește treptat de 10, 100, 1000, ... ori, iar activitatea ionilor HO^- , α_{HO^-} se micșorează de același număr de ori:

$[\text{H}_3\text{O}^+]$	10^{-6} ; 10^{-5} ; 10^{-4} ; 10^{-3} ; 10^{-2} ; 10^{-1} ; $10^0(1)$
$[\text{HO}^-]$	10^{-8} ; 10^{-9} ; 10^{-10} ; 10^{-11} ; 10^{-12} ; 10^{-13} ; 10^{-14}

produsul ionic al apei, $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]$, rămânând mereu același, dacă temperatura rămâne constantă. Așadar, în mediu acid :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx a_{\text{H}^+} > 10^{-7}, \text{ iar } [\text{HO}^-] \approx a_{\text{HO}^-} < 10^{-7}.$$

La introducerea în apă pură a unor cantități crescînde de NaOH activitatea ionilor HO^- a_{HO^-} , crește treptat de 10, 100, 1000, ... iar activitatea ionilor H^+ a_{H^+} , se micșorează de același număr de ori :

$$[\text{HO}^-] \quad | \quad 10^{-6}; \quad 10^{-5}; \quad 10^{-4}; \quad 10^{-3}; \quad 10^{-2}; \quad 10^{-1}; \quad 10^0(1)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \quad | \quad 10^{-6}; \quad 10^{-5}; \quad 10^{-4}; \quad 10^{-3}; \quad 10^{-2}; \quad 10^{-1}; \quad 10^{-14}$$

Prin urmare, în mediu bazic $[\text{HO}^-] \approx a_{\text{H}^-} > 10^{-7}$, iar $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx a_{\text{H}^+} < 10^{-7}$

S. Sørensen, ținînd seama de variația concentrației ionilor de hidroniu între 1 și 10^{-14} , a logaritmat relația :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-p} \quad (289)$$

în care p are valori cuprinse între 1 și 14 :

$$\lg [\text{H}_3\text{O}^+] = -p \lg 10, \quad (290)$$

$$\lg [\text{H}_3\text{O}^+] = -p, \quad (291)$$

$$-\lg [\text{H}_3\text{O}^+] = pH, \quad (292)$$

$$-\lg a_{\text{H}^+} = pH. \quad (293)$$

Prin urmare, pH -ul sau *exponentul ionilor de H este logaritmul cu semnul minus al activității acestor ioni dintr-o soluție*. În mediu acid $pH < 7$, în mediu neutru $pH = 7$ și în mediu bazic $pH > 7$.

În mod analog :

$$[\text{HO}^-] = 10^{-p}, \quad (294)$$

$$\lg [\text{HO}^-] = -p \lg 10, \quad (295)$$

$$\lg [\text{HO}^-] = -p, \quad (296)$$

$$-\lg [\text{HO}^-] = pHO, \quad (297)$$

$$-\lg a_{\text{HO}^-} = pHO. \quad (298)$$

În mediu bazic $pHO < 7$, în mediu neutru $pHO = 7$ și în mediu acid $pHO > 7$.

Prin logaritmarea relației care reprezintă produsul ionic al apei, $K_w [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]$, egal cu 10^{-14} , se obține :

$$\lg [\text{H}_3\text{O}^+] + \lg [\text{HO}^-] = -14 \lg 10 = -14, \quad (299)$$

sau

$$-\lg [\text{H}_3\text{O}^+] - \lg [\text{HO}^-] = 14, \quad (300)$$

au

$$pH + pHO = 14, \quad (301)$$

de unde :

$$pH = 14 - pHO, \quad (302)$$

$$pHO = 14 - pH. \quad (303)$$

Tabela 31 cuprinde valori ale pH -ului și pHO -ului la diferite concentrații ale ionilor de hidroniu și hidroxil.

Tabela 31

Valori ale pH -ului și pHO -ului la diferite concentrații ale ionilor de hidroniu și hidroxil

$[H_3O^+]$	10^0	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}	10^{-12}	10^{-13}	10^{-14}
$[HO^-]$	10^{-14}	10^{-13}	10^{-12}	10^{-11}	10^{-10}	10^{-9}	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	10^0
pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
pHO	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0

Mediu ← ——— Acid ——— → Neutra ← ——— Bază ——— →

În singe, suc gastric, suc intestinal, limfă, lichid cefalorahidian etc. pH -ul are în condiții normale valori constante. De exemplu, pH -ul sanguin uman este în jur de 7,36 (slab bazic), al sucului gastric este 1,7 și al sucului intestinal în jur de 8. Cînd singele se acidifică (acidoză), pH -ul sanguin este scăzut sub valoarea normală, iar cînd singele se alcalinizează (alcaloză), pH -ul sanguin este crescut peste valoarea normală.

În cazul soluțiilor pH -ul se determină pe cale fie *colorimetrică* fie *potențimetrică*. În primul caz se utilizează indicatori de culoare (tab. 32), iar în cazul al doilea aparate numite pH -metre (ionometre).

11.6. INDICATORI

Un indicator de pH (acido-bazic) este o substanță care, prin introducerea în diferite soluții *înzădă*, adică își schimbă structura și culoarea în funcție de pH -ul soluțiilor respective.

Există patru feluri de indicatori de pH : *de culoare*, *de fluorescență*, *de adsorbție* și *turbidimetrice*.

11.6.1. INDICATORI DE CULOARE

Sînt coloranți organici al căror mecanism de modificare a culorii la punctul de viraj se explică prin intermediul teoriilor : *ionică*, *cromoforică* și *cromoforo-ionică*.

Potrivit teoriei ionice pe care a elaborat-o W. Ostwald, indicatorii sînt substanțe organice cu caracter slab acid HIn sau slab

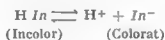
Indicatori necesari la determinarea colorimetrică a pH-ului

Indicatorul	Interval de viraj, în unități pH	Schimbarea culorii	
		De la	La
Albastru de timol I	1,2 — 2,8	Roșu	Galben
Tropeolină 00	1,3 — 3,2	Roșu	Galben
Metiloranj	3,1 — 4,4	Roșu	Galben
Albastru de bromfenol	3,0 — 4,6	Galben	Albastru-violet
Roșu de Congo	4,0 — 5,0	Albastru	Roșu
Roșu de metil	4,4 — 6,2	Roșu	Galben
Purpură de bromerezol	5,2 — 6,8	Galben	Purpură
Albastru de bromtimol	6,2 — 7,6	Galben	Albastru
Lacmus	6,0 — 8,0	Roșu	Albastru
Roșu de fenol	6,4 — 8,0	Galben	Roșu
Curcună	8,0 — 9,0	Galben	Brun
Albastru de timol II	8,0 — 9,6	Galben	Albastru
Crezolftaleină	8,2 — 9,8	Incolor	Roșu
Fenolftaleină	8,3 — 10,0	Incolor	Roșu-carmin
Timolftaleină	9,4 — 10,6	Incolor	Albastru
Galben de alizarină	10,0 — 12,0	Incolor	Galben
Tropeolină 0	11,0 — 13,0	Galben	Portocaliu-brun
Acid trinitrobenzoic	12,0 — 13,4	Incolor	Roșu -portocaliu

bazic *In* OH, ale căror molecule neionizate au alte culori decât cele ale ionilor care se formează din ele. Virajul se produce într-un domeniu de pH anumit, în care este inclus și punctul de echivalență. Intervalele de viraj în unități de pH sînt cuprinse în tabela 33.

Prin *indicator universal* se înțelege o bandă de hirtie impregnată la diferite nivele cu indicatori. Prin introducerea indicatorului universal în soluția cercetată se produce virajul aceluși indicator de pe bandă care corespunde pH-ului soluției respective.

La introducerea unui indicator acid *H In* într-o soluție acidă ca, de exemplu, o soluție diluată de HCl, au loc reacțiile reprezentate prin ecuațiile chimice :



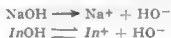
Indicatorii cei mai folosiți și modul lor de utilizare

Indicatorul	Intervalul de viraj pH	Modul de întrebuințare, pentru 10 cm ³ soluție	Schimbarea culorii	
			De la	La
Acid picric	0,0—1,3	1—2 picături soluție apoasă 1 %	Incolor	Galben
Albastru de timol I (sare de sodiu)	1,2—2,8	1—2 picături soluție apoasă 0,1 %	Roșu	Galben
Tropeolină 00	1,3—3,2	1 pictură soluție apoasă 1 %	Roșu	Galben
2,4-Dinitrofenol	2,4—4,0	1—2 picături soluție 0,1 % în etanol 50 %	Incolor	Galben
Galben de metil	2,9—4,0	1 picătură soluție 0,1 % în etanol de 90°	Roșu	Galben
Metiloranj	3,1—4,4	1 picătură soluție apoasă 0,1 %	Roșu	Galben
Albastru de bromfenol (sare de sodiu)	3,0—4,6	1 picătură soluție apoasă 0,1 %	Galben	Albastru-violet
Alizarinsulfonat de sodiu	3,7—5,2	1 picătură soluție apoasă 0,1 %	Galben	Violet
p. Etoxierisoidină	3,5—5,5	1 picătură soluție 0,1 % în etanol de 90°	Roșu	Galben
Verde de bromcrezol (sare de sodiu)	4,0—5,9	1 picătură soluție apoasă 0,1 %	Galben	Albastru
Roșu de metil (sare de sodiu)	4,4—6,2	1 picătură soluție apoasă 0,1 %	Roșu	Galben
Roșu de clorfenol (sare de sodiu)	5,4—6,8	1 picătură soluție apoasă 0,1 %	Galben	Roșu
Albastru de bromtimol (sare de sodiu)	6,2—7,6	1 picătură soluție apoasă 0,1 %	Galben	Albastru
Azolitmină	5,0—8,0	5 picături soluție apoasă 0,5 %	Roșu	Albastru
Roșu de fenol (sare de sodiu)	6,4—8,0	1 picătură soluție apoasă 0,1 %	Galben	Roșu
Roșu de crezol	7,2—8,8	1 picătură soluție apoasă 0,1 %	Galben	Roșu
Naftoltaleină	7,3—8,7	1—5 picături soluție 0,1 % etanol de 70°	Roz-galben	Verde
Tropeolină 000	7,6—8,9	1 picătură soluție apoasă 0,1 %	Galben	Roșu-roz
Albastru de timol II (sare de sodiu)	8,0—9,6	1—5 picături soluție apoasă 0,1 %	Galben	Albastru

Indicatorul	Intervalul de viraj, pH	Modul de întrebuintare pentru 10 cm ³ soluție	Schimbarea culorii	
			De la	La
Fenolftaleină	8,2–10,0	1–5 picături soluție 0,1% în etanol de 70°	Incolor	Roșu
Timolftaleină	9,4–10,6	1 picătură soluție apoasă 0,1% în etanol de 90°	Incolor	Albastru
Galben de alizarină	10,0–12,0	1 picătură soluție apoasă 0,1%	Galben	Violet
Tropeolină	11,0–13,0	1 picătură soluție apoasă 0,1%	Galben	Portocaliu-brun
Nitramină	11,0–13,0	1–2 picături soluție 0,1% în etanol de 70°	Incolor	Portocaliu-brun

Se produce o deplasare a echilibrului spre stînga în reacția reprezentată prin ultima ecuație chimică, datorită faptului că $H\ In$ este foarte puțin ionizat (are un grad de ionizare foarte mic). Astfel, are loc un *regres de ionizare* și soluția rămîne incoloră.

La introducerea unui indicator bazic $In\ OH$ într-o soluție alcalină ca, de exemplu, o soluție diluată de $NaOH$, au loc reacțiile :



Ionii In^+ pe măsură ce se formează sînt neutralizați de ionii hidroxil, producîndu-se astfel un *progres de ionizare* a indicatorului.

Fenolftaleina este folosită ca indicator în soluție etanolică de 0,1% numai în mediu bazic. Echilibrul :



este deplasat spre stînga în mediu acid și spre dreapta în mediu bazic la un $pH > 8,2$, ionii In^- colorînd soluția în roz.

A. Hantzsch în teoria sa cromoforică susține că virajul fenolftaleinei se datorește schimbării structurii moleculelor acestui indicator.

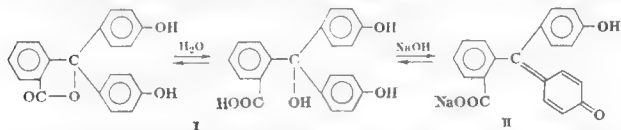


Fig. 135. Trecerea fenolftaleinei din forma lactoidă, I, în forma chinoidă, II, în mediu bazic.

Astfel, forma *lactoidă* I, incoloră, trece în mediu bazic în forma *chinoidă* II, roșie. Trecerea fenolftaleinei dintr-o formă într-alta în mediu bazic este reprezentată în figura 135.

J. Stieglitz, contopind cele două teorii precedente a elaborat o teorie nouă, cromoforo-ionică. Potrivit acestei teorii, acidul 4-dimetil-amino-azo-benzen-4'-sulfonic (metiloranj, heliantină sau oraj III) sau

sarea sa de sodiu are o formă *azoidă*, I, galbenă, și o formă *chinoidă*, II, roșie. Trecerea metiloranjului dintr-o formă într-alta în mediu acid este reprezentată în figura 136. Metiloranjul în soluție apoasă de 1% este folosit numai în mediu acid, colorându-se în roșu la un $pH < 4,4$ și în galben la un $pH > 4,4$.

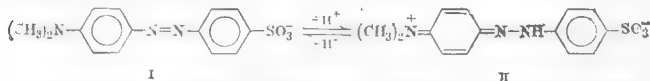


Fig. 136. Trecerea metiloranjului din forma azoidă, I, galbenă (în mediu bazic și neutru), în forma chinoidă, II, roșie (în mediu acid).

Virajul unui indicator acido-bazic având loc nu pentru o singură valoare a pH -ului, ci într-un interval de pH , numit *interval de viraj*, pentru determinarea punctului de echivalență se folosesc de regulă *indicators micști* (amestecuri de indicatori).

11.6.2. INDICATORI DE FLUORESCENȚĂ

Sînt substanțe a căror culoare de fluorescență se schimbă în punctul de echivalență. Virajul de fluorescență deși este vizibil în lumină naturală, este recomandabil să se lucreze numai în lumină ultravioletă, mai ales dacă soluția de cercetat este foarte colorată. Tabela 34 cuprinde principalele indicatori de fluorescență.

Indicatori de fluorescență

Tabela 34

Indicatorul	Interval de viraj, în unități pH	Schimbarea culorii de fluorescență	
		De la	La
4-Etoxi-acridonă	1,2–3,2	Verde	Albastru
3,6-Tetrametil-diaminoxantonă	1,2–3,4	Verde	Albastru
Esculină	1,5–2,0	Incolum	Albastru
Acid salicilic	3,0	Incolum	Albastru închis
Fluoresceină	4,0–4,5	Incolum	Verde
Di-clor-fluoresceină	4,0–6,0	Roz slab	Verde
β -Metilesculină	4,0–6,2	Incolum	Albastru
Acridină	5,0	Verde	Violet
Chinină	6,0	Albastru	Violet deschis
Umbeliferonă	6,5–7,5	Incolum	Albastru
4-Metil-umbeliferonă	7,0	Incolum	Albastru
Acridin-oranj	8,4–10,4	Incolum	Galben verde
Acid 2-hidroxinaftalin-3,6-disulfonic	9,5	Albastru închis	Albastru deschis
Chinină	9,5–10,0	Violet	Incolum

11.6.3. INDICATORI DE ADSORBȚIE

Sint substanțe a căror culoare se schimbă la adsorbția pe un suport de regulă de hidroxid. Astfel de indicatori sint de două feluri: *de tip anionic* și *de tip cationic* (tab. 35).

Tabela 35

Indicatori de adsorbție de tip anionic

Indicatorul	Folosit la	Schimbarea culorii la trecerea indicatorului din soluție pe suprafața precipitatului
Fluoresceină	Cl^- , Br^- , I^- , CNS^- cu Ag^+ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ cu Ag^+	Verde-gălbui \rightarrow roz
Tetrabromfluoresceină (eozină)	Br^- , CNS^- , I^- , I_2 în prezență de Cl^- cu Ag^+	Oranj-roșietic \rightarrow violet roșietic
Diclorotetraiod-fluoresceină (Rose Bengal)	I^- în prezență de Cl^- cu Ag^+	Roșu-carmin \rightarrow purpur
Albastru bromfenol	Cl^- cu Ag^+ I^- - Cl^- cu Ag^+	Galben \rightarrow verde-albastru Galben \rightarrow verzui
Alizarin sulfonat de sodiu (roșu de alizarină)	CNS^- cu Ag^+ $(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{3-}$, MoO_4^{2-} cu Pb^{2+}	Galben \rightarrow roșu Galben \rightarrow roșu

Indicatori de adsorbție de tip cationic

Albastru difenilamină	Cl^- , Br^- cu Ag^+	Precipitat verde \rightarrow soluție violetă
Rodamină 6 G	Ag^+ cu Br^-	Roz-gălbui \rightarrow violet-roșcat
Fenosafranină	Cl^- , Br^- cu Ag^+	Precipitat roșu \rightarrow precipitaz albastru
p-Etoxierisoidină	Ag^+ cu Br^- I^- , CNS^- cu Ag^+ Ag^+ cu I^-	Precipitat albastru \rightarrow precipitat roșu Precipitat roșu \rightarrow precipitat galben Precipitat galben \rightarrow precipitat roșu

11.6.4. INDICATORI TURBIDIMETRICI

Sint substanțe a căror solubilitate se schimbă odată cu schimbarea pH-ului și flocează în cursul neutralizării. Astfel de indicatori sint de obicei coloizi care se deosebesc între ei prin punctul lor de floclare, fiind folosiți la titrarea acizilor foarte slabi ca, de exemplu, $\text{B}(\text{OH})_3$ și $\text{As}(\text{OH})_3$.

Izonitrozo-acetilamino-azobenzenul, al cărui pH de coagulare este 9, și p-toluen-azo-izonitrozo acetil-p-toluidina, al cărui pH este 11,30, sint exemple de indicatori turbidimetrici.

11.7. SOLUȚII TAMPON

Dacă se toarnă 0,1 moli HCl (sau alt acid tare) într-un litru de apă distilată ($pH = 7$), pH -ul scade la 1; adăugându-se 0,1 moli NaOH, pH -ul crește la 13.

Dacă într-o soluție care conține 0,5 moli CH_3-COOH și 0,5 moli $CH_3-COONa$ ($pH = 4,76$) se adaugă 0,1 moli HCl, pH -ul soluției scade numai până la 4,58. Dacă aceleași soluții i se adaugă 0,1 moli NaOH, pH -ul soluției crește numai până la 4,94. În primul caz neutralizarea acidului tare are loc potrivit ecuației:



iar în ultimul caz baza tare adăugată este neutralizată conform ecuației:



Soluția care își schimbă foarte puțin pH -ul la adăugarea unor cantități limitate de acid tare sau de bază tare se numește soluție tampon.

Orice soluție tampon conține un acid slab și baza sa conjugată (sarea sa de sodiu) sau (în alt domeniu de pH) o bază slabă și acidul ei conjugat (sarea ei cu un acid tare).

Concentrația ionilor de hidroniu dintr-o soluție tampon se poate calcula din relația:

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[\text{acid}]}{[\text{sare}]}, \quad (304)$$

sau aplicându-se logaritmi:

$$pH = pK_a - \lg \frac{[\text{acid}]}{[\text{sare}]}, \quad (305)$$

în care raportul $[\text{acid}]/[\text{sare}]$ se numește *raport de tamponare*. Pentru ca o soluție oarecare să aibă acțiune tampon, trebuie ca raportul ei de tamponare să fie cuprins între 0,1 și 10, adică între $pK_a - 1$ și $pK_a + 1$. Acidul acetic are $pK_a = 4,76$, astfel încât soluția tampon acid acetic-acetat este utilizată pentru $pH = 3,7-5,7$ și domeniul optim de tamponare este la $pH = pK_a = 4,76$.

Pentru prepararea unei soluții tampon poate fi folosit orice acid slab și baza sa conjugată ca sare de sodiu.

Tabela 36 conține unele exemple de soluții tampon și limitele lor de tamponare.

Soluțiile tampon au numeroase întrebuintări atât în chimie cit și în biochimie. De exemplu, menținerea pH -ului sanguin la valori constante se datorește sistemelor tampon existente în sine: Na_2HPO_4 și NaH_2PO_4 , H_2CO_3 și $NaHCO_3$, precum și proteinele prin componentele lor, acidă

($-\text{COOH}$) și bazică ($-\text{NH}_2$). Trebuie subliniat totodată și faptul că reacțiile enzimactice în marea lor majoritate se desfășoară în organism numai la un anumit $p\text{H}$ numit $p\text{H}$ optim.

Tabela 36

Soluții tampon și limitele lor de tamponare

Soluții tampon	Limite de tamponare, în unități de $p\text{H}$
Glicocol-clorhidrat de glicocol	1,0 - 3,7
Acid acetic-acetat de sodiu	3,7 - 5,6
Citrat disodic-citrat trisodic	5,0 - 6,3
Fosfat monosodic-fosfat disodic	5,8 - 8,0
Acid boric-borax	6,8 - 9,2
Fosfat disodic-fosfat trisodic	11,0 - 12,0

11.8. HIDROLIZA¹ SĂRURILOR

Sărurile sînt de trei feluri : *neutre, acide și bazice*.

Sărurile neutre provin din molecule de acizi di- și poliprotici în care atomii de H ionizabili sînt înlocuiți prin atomi de metale. NaNO_3 , Na_2SO_4 și Na_3PO_4 sînt exemple de săruri care provin din molecule de HNO_3 , H_2SO_4 și respectiv H_3PO_4 .

Sulfatul acid de sodiu, NaHSO_4 , fosfatul monosodic sau fosfatul diacid de sodiu, NaH_2PO_4 și fosfatul disodic sau fosfatul monoacid de sodiu, Na_2HPO_4 , sînt exemple de săruri acide.

Sărurile acide iau naștere prin neutralizarea incompletă a acizilor sau prin tratarea unui mol de sare neutră cu un mol de acid, ca în exemplul următor :



Sărurile acide prin încălzire se transformă în *pirosăruri*. De exemplu, NaHSO_4 prin încălzire la temperatură moderată trece în pirosulfat disodic $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$:



Prin încălzirea unei pirosări la temperatură ridicată se elimină anhidrida acidului respectiv, dacă aceasta din urmă este volatilă, rămînînd sarea neutră :



¹ Hidroliza (gr. h ydor , hydastos + gr. lysis , descompunere) înseamnă în sens larg descompunerea unei substanțe sub acțiunea apei.

Sărurile acide ale oxiacizilor slabi trec la cald direct în săruri neutre cu dejagarea anhidridelor respective și a apei. De exemplu, NaHCO_3 se descompune în Na_2CO_3 , CO_2 și H_2O :



Sărurile bazice rezultă formal din săruri ale unor metale di- și polivalente, în care unul sau mai mulți anioni sînt înlocuiți cu ioni HO^- . De exemplu, prin tratarea $\text{Al}(\text{OH})_3$ cu HF în soluție apoasă se obțin: difluorura monobazică de aluminiu, $\text{AlF}_2(\text{OH})$, și fluorura dibazică de aluminiu, $\text{AlF}(\text{OH})_2$.

Prin încălzire diclorura de magneziu hidratată cu 6 molecule de apă, $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, trece în clorură bazică de magneziu, $\text{MgCl}(\text{OH})$:



În grupul sărurilor bazice intră și carbonații bazici de cupru, *malachita* și *azurita*.

Carbonatul bazic de cupru, $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$, care se formează pe suprafața obiectelor de cupru sub numele de *cocleală*, este toxic și există și în natură sub formă de mineral de culoare verde, numit malachită. Celălalt carbonat bazic al cuprului se găsește ca mineral în natură sub numele de azurită, deoarece este albastru ca azurul. Compoziția chimică a azuritei corespunde formulei $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$.

Alte exemple de săruri bazice sînt: acetatul bazic de plumb, $\text{CH}_3\text{—COOPb}(\text{OH})$, diacetatul monobazic de aluminiu, $(\text{CH}_3\text{—COO})_2\text{Al}(\text{OH})$, acetatul dibazic de aluminiu, $\text{CH}_3\text{—COOAl}(\text{OH})_2$, diazotatul monobazic de bismut, $(\text{NO}_2)_2\text{Bi}(\text{OH})$, azotatul dibazic de bismut, $\text{NO}_2\text{Bi}(\text{OH})_2$, galatul dibazic de bismut (dermatol), $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3\text{—COOBi}(\text{OH})_2$ etc.

Cînd se dizolvă în apă o sare a unui acid slab cu o bază tare ($\text{CH}_3\text{—COONa}$), o sare a unui acid tare cu o bază slabă (NH_4Cl) sau o sare a unui acid slab cu o bază slabă ($\text{CH}_3\text{—COONH}_4$), sărurile amintite interacționează de fiecare dată cu apa în cadrul unei reacții reversibile, în care reacția directă (\rightarrow) reprezintă hidroliza sării respective, iar reacția inversă (\leftarrow) neutralizarea acidului slab cu baza tare sau viceversa.

11.8.1. HIDROLIZA SĂRII UNUI ACID SLAB CU O BAZĂ TARE

Acetatul de sodiu, $\text{CH}_3\text{—COONa}$, este sarea acidului acetic $\text{CH}_3\text{—COOH}$ cu hidroxidul de sodiu NaOH . Această sare la dizolvarea sa în apă reacționează cu dizolvantul, potrivit ecuației:



Această reacție reversibilă reprezintă în același timp hidroliza (\rightarrow) acetatului de sodiu și neutralizarea (\leftarrow) acidului acetic cu hidroxid de sodiu.

Acidul acetic, fiind un acid slab, este practic neionizat, în timp ce hidroxidul de sodiu, fiind o bază tare, este total ionizat. De aceea soluția

are caracter bazic. Concentrația ionilor Na^+ , $[\text{Na}^+]$, fiind aceeași în ambii membri ai ecuației, ionii respectivi pot fi omiși, iar ecuația de mai sus devine :



Prin generalizare se poate scrie :



Constanta de echilibru a acestei reacții se numește *constantă de hidroliză*, K_h :

$$K_h = \frac{[\text{HA}][\text{HO}^-]}{[\text{A}^-]} \quad (307)$$

Constanta de hidroliză este egală cu raportul dintre produsul ionic al apei, $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]$, și constanta de aciditate, $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-] \frac{[\text{HA}]}{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]} = \frac{[\text{HA}][\text{HO}^-]}{[\text{A}^-]} \quad (308)$$

Prin urmare, constanta de hidroliză fiind invers proporțională cu constanta de aciditate, hidroliza este cu atât mai intensă, cu cât acidul respectiv este mai slab.

Prin grad de hidroliză, α_h , se înțelege raportul dintre cantitatea de sare hidrolizată și cantitatea de sare dizolvată :

Constanta de hidroliză, gradul de hidroliză și concentrația inițială c a sării există o relație analoagă legii diluției :

$$K_h = \frac{\alpha_h^2 c}{1 - \alpha_h} \quad (309)$$

în care $1 - \alpha_h$ reprezintă cantitatea de sare nehidrolizată. Când α_h are o valoare foarte mică, neglijabilă, se poate scrie :

$$K_h = \alpha_h^2 c, \quad (310)$$

de unde

$$\alpha_h = \sqrt{\frac{K_h}{c}} \quad (311)$$

11.8.2. HIDROLIZA SĂRII UNUI ACID TARE CU O BAZĂ SLABĂ

La dizolvarea clorurii de amoniu NH_4Cl în apă are loc reacția :



caracterul acid al soluției datorindu-se excesului de ioni H_3O^+ . Concentrația ionilor Cl^- fiind aceeași în ambii membri ai ecuației, ionii Cl^- pot fi omiși, iar ecuația de mai sus devine :



constanta hidrolitică fiind :

$$K_h = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Dacă se notează ionul pozitiv al bazei B cu BH^+ , se poate scrie ecuația chimică :



constanta hidrolitică fiind :

$$K_h = \frac{[\text{B}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{BH}^+]} \quad (313)$$

11.8.3. HIDROLIZA SĂRII UNUI ACID SLAB CU O BAZĂ SLABĂ

Dacă se dizolvă în apă acetat de amoniu, $\text{CH}_3\text{—COONH}_4$, are loc reacția :



Concentrația apei fiind aceeași în ambii membri, se poate scrie :



constanta hidrolitică fiind :

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{—COOH}][\text{NH}_3]}{[\text{CH}_3\text{—COO}^-][\text{NH}_4^+]}$$

Notindu-se ionul pozitiv al bazei B cu BH^+ se poate scrie ecuația chimică :



și constanta hidrolitică este :

$$K_h = \frac{[\text{HA}][\text{B}]}{[\text{A}^-][\text{BH}^+]} \quad (315)$$

Spre deosebire de hidroliza sării unui acid slab cu o bază tare și a unui acid tare cu o bază slabă, în hidroliza sării unui acid slab cu o bază slabă gradul de hidroliză nu depinde de concentrația c a soluției, astfel încît :

$$K_h = \alpha_h^2, \quad (316)$$

de unde :

$$\alpha_h = \sqrt{K_h}, \quad (317)$$

și soluția are caracter neutru.

Hidroliza are variate și multiple aplicații atât în chimie cit și în domeniul biochimiei. Din chimie menționăm ca exemple : prepararea *alcanolilor* (ROH) prin hidroliza *halogenoalcanilor* (RX) în prezența NaOH :



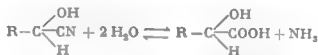
și prin hidroliza sulfatului acid de alchil (ROSO_3H) :



prepararea glicolilor (diolilor) prin hidroliza dihalogenoalcanilor :



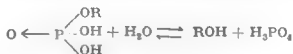
și prepararea α -hidroxiacizilor prin hidroliza cianhidrinelor :



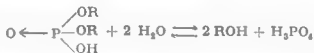
Hidroliza are aplicații importante și în domeniul biochimiei, în desfășurarea unor reacții enzimatice și de aceea se poate vorbi despre o hidroliză enzimatică. În organism există numeroase enzime, dintre care unele se numesc *hidrolaze*¹, deoarece hidrolizează în cursul metabolismului numeroase și variate substanțe.

¹ Hidrolazele se clasifică în trei grupuri principale : *esteraze*, *carbohidraze* (oligozaharidaze și polizaharidaze) și *proteaze* (enzime proteolitice).

Esterazele hidrolizează esterii acizilor carboxilici și ai acizilor minerali. După felul substratului asupra căruia acționează : *lipide*, *lecitine*, *esteri ai colesterolului*, *mono-* și *diesteri ai acidului fosforic*, *acizi nucleici* etc., esterazele se numesc *lipaze*, *lecitinaze*, *colesterolesteraze*, *fosfomonoesteraze* și respectiv *fosfodiesteraze*. De exemplu, fosfomonoesterazele hidrolizează un *monoster fosforic* :



iar fosfodiesterazele hidrolizează un *dister fosforic* :



În grupul esterazelor intră, de asemenea, *nucleazele* care hidrolizează acizii nucleici în *polinucleotide* etc.

Dintre carbohidraze oligozaharidazele acționează asupra oligozaharidelor și polizaharidazele asupra polizaharidelor. Oligozaharidazele, la rândul lor, sunt α -glicozidaze (maltaza din malț și cea intestinală) cînd scindează legătura α -glicozidică, iar cînd este scindată legătura β -glicozidică oligozaharidazele respective se numesc β -glicozidaze. În grupul polizaharidazelor intră : *amilazele*, *celulazele* și *mucopolizaharidazele*.

Proteazele scindează legăturile peptidice ($-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-$). Proteazele care scindează legături peptidice din interiorul lanțurilor peptidice se numesc *endopeptidaze*, iar cele care scindează aminoacizii terminali *exopeptidaze* : *carboxipeptidaza* scindează aminoacidul C-terminal și *aminopeptidaza* pe cel N-terminal. *Dipeptidazele* scindează numai *dipeptide*. *Ureaza* scindează ureea în CO_2 și NH_3 , *asparaginaza* dezaminează *asparagina* la *acid aspartic* și *glutamina* la *acid glutamic*.

PROBLEME RECAPITULATIVE

1. Să se calculeze numărul molilor unui gaz care se află într-un recipient de 100 l la 16° și 1 atm.

Rezolvare. Se scrie ecuația gazelor în stare perfectă sub forma :

$$pV = nRT,$$

de unde

$$n = \frac{pV}{RT}.$$

Înlocuindu-se în această relație datele problemei rezultă :

$$n = \frac{1 \cdot 100}{0,082 \cdot 289,16} = 4,21 \text{ moli.}$$

2. Să se calculeze sarcina unui mol de electroni, știindu-se că numărul lui Avogadro N , este $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ și sarcina electronului, e , este $1,601 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ (coulombi).

Rezolvare. Într-un mol de electroni se află $N \cdot e$ electroni, adică :

$$Ne = 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 1,601 \cdot 10^{-19} \text{ C} = 9,646025 \cdot 10^4 \text{ C} = 96\,461 \text{ C} \approx 96\,494 \text{ C} \approx 1 \text{ F.}$$

3. La electroliza unei soluții de NaCl se degajă 3 000 g Cl_2 . Să se calculeze cantitatea de electricitate necesară și masa de NaOH obținută.

Rezolvare. Un echivalent-gram de Cl_2 fiind egal cu 35,45 g Cl_2 , cantitatea de 3 000 g Cl_2 reprezintă : $\frac{3\,000}{35,45}$ echivalenți-gram de $\text{Cl}_2 = 84,62$ echivalenți-gram de Cl_2 .

Pentru obținerea unui echivalent-gram de substanță prin electroliză este necesară cantitatea de electricitate de 96 494 C, astfel încât pentru a se obține 84,62 echivalenți-gram de Cl_2 sint necesari :

$$96\,494 \cdot 84,62 \text{ C} = 8\,167\,322,28 \text{ C} = 8,17 \cdot 10^6 \text{ C.}$$

Deoarece pentru fiecare echivalent-gram de Cl_2 se formează 40 g NaOH, pentru 84,62 echivalenți-gram de Cl_2 rezultă :

$$40 \cdot 84,62 \text{ g NaOH} = 3\,384,80 \text{ g NaOH} = 3,4 \text{ kg NaOH.}$$

4. La electroliza apei acidulate într-un voltmetru timp de 5 minute intensitatea curentului fiind de 1 500 amperi, să se calculeze masele și volumele H_2 și O_2 obținute la electrozi.

Rezolvare. Cantitatea de electricitate consumată în timpul electrolizei se exprimă de obicei în C (coulombi) sau în Ah (amperi-oră). Înlocuindu-se în relația :

$$Q = It,$$

datele problemei ($I = 1\,500 \text{ A}$ și $t = 5 \text{ min}$), rezultă :

$$Q = 1\,500 \cdot 5 \cdot 60 = 450\,000 \text{ C,}$$

sau

$$Q = 1\,500 \frac{5}{60} = 125 \text{ Ah.}$$

Pentru formarea unui echivalent-gram de H_2 (1 g H_2) sint necesari 96 494 C sau 96 494/3 600 Ah = 26,8 Ah.

$$\begin{array}{rcl} 26,8 \text{ Ah} & \dots\dots\dots & 1 \text{ g H}_2 \\ 125 \text{ Ah} & \dots\dots\dots & x \text{ H}_2 \\ \hline x = \frac{125}{26,8} & = & 4,51 \text{ g H}_2. \end{array}$$

În cazul apei raportul de combinare în mase fiind $\frac{H_2}{O} = \frac{1}{8}$, masa O_2 este :

$$4,51 \cdot 8 \text{ g} = 36,08 \text{ g}$$

În cazul apei raportul de combinare în volume fiind $\frac{H_2}{O} = \frac{2}{1}$, se poate scrie :

$$\begin{array}{rcl} 2 \text{ g } H_2 & & 22,4 \text{ l } H_2 \\ 4,51 \text{ g } H_2 & & x \text{ l } H_2 \\ \hline x = \frac{4,51 \cdot 22,4}{2} = 50,512 \text{ l } H_2. \end{array}$$

Față de volumul H_2 volumul O_2 este de două ori mai mic :

$$\frac{50,512}{2} = 25,256.$$

Volumul O_2 poate fi calculat și astfel :

$$\begin{array}{rcl} 32 \text{ g } O_2 & & 22,4 \text{ l } O_2 \\ 36,08 \text{ g } O_2 & & x \text{ l } O_2 \\ \hline x = \frac{36,08 \cdot 22,4}{32} = 25,256. \end{array}$$

5. La electroliza unei soluții obținute prin dizolvarea a 9 g alamă (aliaj de Cu și Zn) se consumă 9 650 coulombi. Să se calculeze conținutul procentual al Cu și Zn din alama folosită.

Rezolvare. $E_{Cu} = 63,54 : 2 = 31,77 \text{ g Cu}$

$$\begin{array}{rcl} 96\,494 \text{ C} & & 31,77 \text{ g Cu} \\ 9\,650 \text{ C} & & x \text{ g Cu} \\ \hline x = \frac{9\,650 \cdot 31,77}{96\,494} = 3,17 \text{ g Cu.} \end{array}$$

În 9 g alamă se află 3,17 g Cu și 5,83 g Zn

Conținutul procentual al cuprului este :

$$\frac{3,17}{9} \cdot 100 = 35,22\%$$

și al zincului :

$$\frac{5,83}{9} \cdot 100 = 64,78\%.$$

6. Serul fiziologic fiind o soluție apoasă de NaCl 0,9% să se calculeze cantitățile de NaCl și H_2O necesare pentru prepararea a zece kilograme de ser.

Rezolvare

$$\begin{array}{rcl} 100 \text{ g ser fiziologic} & & 0,9 \text{ g NaCl} \\ 10\,000 \text{ g ser fiziologic} & & x \text{ g NaCl} \\ \hline x = \frac{10\,000 \cdot 0,9}{100} = 90 \text{ g NaCl.} \end{array}$$

Cantitatea de apă este diferența $10\,000 - 90 = 9\,910 \text{ g } H_2O$

7. Tinctura de iod fiind o soluție etanolică de iod 10%, să se calculeze cantitatea de iod și cea de etanol exprimată în cm^3 ($\rho_{C_2H_5OH} = 0,8 \text{ g/cm}^3$), necesare pentru prepararea a 5 kg tinctură de iod.

$$\begin{array}{rcl} \text{Rezolvare. În } 100 \text{ g tinctură de iod} & & 10 \text{ g } I_2 \\ 5\,000 \text{ g tinctură de iod} & & x \text{ g } I_2 \\ \hline x = \frac{5\,000 \cdot 10}{100} = 500 \text{ g } I_2. \end{array}$$

36 g HCl	100 g sol. HCl 36 %
985,5 g HCl	x g sol. HCl 36 %

$$x = \frac{985,5 \cdot 100}{36} = 273,61 \text{ g sol. HCl 36 \% .}$$

11. Să se calculeze concentrațiile ionilor Al^{3+} și Cl^- dintr-o soluție 0,3 m de AlCl_3 , gradul de ionizare fiind 80 %.

Rezolvare

$$[\text{Al}^{3+}] = C \alpha = 0,3 \cdot 0,8 = 0,24 = 24 \cdot 10^{-2}.$$

$$[\text{Cl}^-] = 3 C \alpha = 3 \cdot 24 \cdot 10^{-2} = 72 \cdot 10^{-2}.$$

12. Să se calculeze gradul de ionizare al unei soluții de $\text{CH}_3\text{—COOH}$ 0,02 m, constanta K de ionizare fiind egală cu $1,8 \cdot 10^{-5}$.

$$\alpha = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{0,02}} = \sqrt{\frac{18 \cdot 10^{-6}}{2 \cdot 10^{-2}}} = 3 \cdot 10^{-2} = 3\%.$$

COMPONENTI ANORGANICI AI MATERIEI VII

13

APA ȘI IONII MINERALI

Apa, cationii și anionii reprezintă principalii componenți anorganici ai materiei vii.

13.1. COMPOZIȚIA ELEMENTARĂ A ORGANISMELOR VII

Dintre cele 90 de elemente chimice, existente în natură, peste 60 au fost identificate până în prezent și în organismele viețuitoarelor, fiind cunoscute din această cauză mai ales sub denumirea globală de *bioelemente* (V. I. Vernadski).

Bioelementele existente în organismele vii în procente cele mai ridicate sînt *metalele* C, O, H și N. Din compoziția elementară a materialelor vegetale verzi, a aceluiași material în stare uscată și a corpului omenesc cele patru elemente reprezintă laolaltă 99,03%, 95% și respectiv 96,54%.

Diferențele dintre conținutul mediu de C, O, H și N din materialele vegetale verzi și din corpul omenesc sînt menționate în tabela 37, iar diferențele dintre conținutul mediu de C, O, H și N din materia uscată a plantelor și din corpul omenesc sînt cuprinse în tabela 38.

Tabela 37

Conținutul mediu de C, O, H și N din materiale vegetale verzi și din organismul uman

Organism	C, %	O, %	H, %	N, %
Vegetal	51	38	7	0,03
Uman	21,45	62,43	9,86	3,10

Tabela 38

Conținutul mediu de C, O, H și N din organismul vegetal și uman

Organism	C, %	O, %	H, %	N, %
Vegetal	45	42	6,5	1,5
Uman	52,86	18,57	7,71	7,43

Biochimistul M. Javillier a constatat că un procent foarte mare (99,74%) din compoziția elementară a corpului omenesc este reprezentat numai de următoarele 11 bioelemente: O, C, H, N, Ca, K, Na, Mg, P, S și Cl. Referitor la poziția acestora în sistemul periodic al lui D. I. Mendeleev se constată că H se află în perioada 1; C, O și N în perioada 2; Na, Mg, P și Cl în perioada 3 și K în perioada 4. *Metalele* Ca, K, Na și Mg reprezintă laolaltă 1,91% din compoziția elementară a corpului omenesc, iar *nemetalele* P, S și Cl alcătuiesc împreună 1,55% din aceeași compoziție.

Cele 11 bioelemente amintite mai sus intră în alcătuirea tuturor celulelor și, de aceea, sint cunoscute de regulă sub denumirea globală de *bioelemente de constituție*, *bioelemente cu rol plastic*, *bioelemente majore* sau *macroelemente*.

În compoziția elementară a materiei vii există pe lângă macroelemente și aproximativ 50 de *bioelemente cu rol catalitic*, numite *oligoelemente*, *infiniți mici chimici*, *biocatalizatori anorganici* sau *microelemente*. Principalele microelemente sint: Li, B, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Rb, Mo, Sn, I, Cs și Pb.

Avându-se în vedere faptul că pe Pământ materia vie a apărut într-un mediu anorganic, ne putem explica interacțiunile neconținute ale macromoleculelor organice cu ionii existenți atit în organismele vii cit și în mediul lor de viață. Ionii, introduși în organism odată cu alimentele, îndeplinesc un rol important în reglarea metabolismului. Cele mai multe dintre speciile animale manifestă o anumită *homeostazie ionică*, adică au dobândit de-a lungul evoluției lor filogenetice capacitatea de a-și menține constantă concentrația ionilor din mediul lor intern.

Apa este fără îndoială cea mai însemnată combinație chimică anorganică din organismele vii, reprezentind un mare procent din masa acestora. De exemplu, proporția apei este de 71—73% în corpul omenesc, pină la 90% în unele animale marine și pină la 98% în unele alge.

Este demn de subliniat faptul că proporția apei în organismele vii variază nu numai de la o specie la alta, ci este condiționată în mare măsură atit de *stadiul lor de dezvoltare* cit și de diferiți factori ca, de exemplu, *factorii pedo-climatici*, unele *stări patologice* etc. Astfel, proporția apei la om este mai mare în corpul unui fœtus în primele 3—4 luni (93%) decit în corpul unui nou născut (80%) și decit în corpul unui adult (72%), iar la plante, în cadrul aceleiași specii, proporția apei este mai mică în regiunile secetoase. Pe de altă parte s-a constatat că în cadrul aceluiasi organism proporția apei din țesuturi și organe este cu atit mai mare, cu cit metabolismul acestora este mai activ. Astfel, în corpul omenesc țesuturile și organele cele mai bogate în apă sint: serul sanguin (92%), creierul (90%), intestinul (85%), rinichii și pancreasul (80%), mușchii și ficatul (79%), plămînii (78%), inima (77%) și eritrocitele (65%).

Apa este un solvent polar, în care se dizolvă un mare număr de substanțe anorganice și substanțe organice hidrofille ca, de exemplu, alcoolii, fenolii, acizii carboxilici, aminoacizii, acizii nucleici și glucidele. Solubilitatea în apă a substanțelor hidrofille se datorește atit grupărilor lor hidrofille cit și formării unor legături de hidrogen între moleculele acestora și moleculele apei.

Avind un pH în jur de 7, apa asigură astfel prin prezența sa în celule și în afara acestora un mediu neutru optim pentru desfășurarea reacțiilor biochimice.

Apa are o *căldură specifică* mare (1 cal. g^{-1}), o *căldură latentă de vaporizare* foarte ridicată (540 cal. g^{-1}) și o *termoconductibilitate*, de asemenea, mare (aproape 1/100 din cea a metalelor), îndeplinind un rol foarte

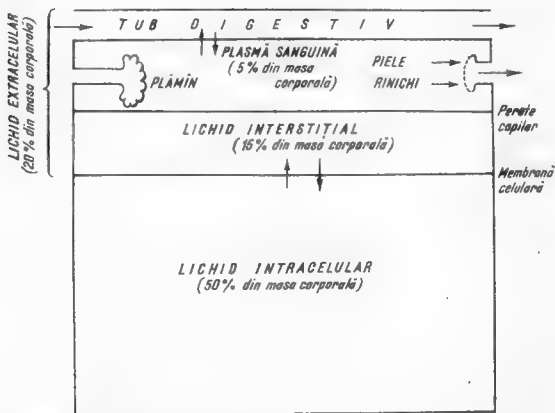


Fig. 137. Reprezentarea schematică a repartizării apei în corpul omenesc.

important în *termoreglarea* organismelor, dat fiindcă se comportă ca un adevărat *tampon termic* care le asigură aceastora o temperatură constantă.

Întreaga cantitate de apă din corpul unui om adult (peste 50 l) reprezintă aproape 72% din masa acestuia și, în funcție de locul pe care îl ocupă în organism, în interiorul celulelor și în afara lor, poartă denumirea de *lichid intracelular* și respectiv *extracelular*.

Cantitatea de lichid extracelular se determină direct cu ajutorul unor reactivi¹, în timp ce cantitatea lichidului intracelular este egală cu diferența dintre întreaga cantitate de apă din corpul omenesc și cantitatea de lichid extracelular. Figura 137 reprezintă repartizarea apei în corpul omenesc.

Lichidul extracelular (20% din masa corporală) cuprinde *plasma sanguină* (5% din masa corporală) și *lichidul interstițial* (15% din masa corporală).

¹ Se introduce pe cale parenterală 10 cm³ dintr-o soluție 10% tiocianat (rodanură, sulfo-cianură) de sodiu, NaSCN, dozându-se după o oră de la injectarea persoanei respective. Dozarea se face în singe cu ajutorul FeCl₃ pe cale colorimetrică.

Plasma sanguină are un conținut ionic total de 310 mEq/l care însumează, de fapt, un conținut cationic de 155 mEq/l și un conținut anionic egal. În primul conținut intră cationii Na^+ , K^+ , Ca^{2+} și Mg^{2+} , iar în ultimul sînt incluși anionii Cl^- , HCO_3^- , HPO_4^{2-} și SO_4^{2-} , precum și anumiți acizi carboxilici și proteine (tab. 39).

Lichidul interstițial se află în spațiul limfatic și în sistemul lacunar, ocupînd interstițiile, adică golurile existente între celule.

Lichidul extracelular este constituit din apă liberă și, de aceea, se află în mișcare continuă, asigurîndu-se astfel schimbul de ioni cu spațiul intracelular prin intermediul membranelor celulare care sînt semipermeabile. Acest lichid are un conținut relativ mare în ioni Na^+ , Cl^- și HCO_3^- , dintre care predomină ionii Na^+ .

Lichidul intracelular reprezintă 50% din masa corporală, fiind constituit din apă legată, imbibată în compuşii macromoleculari din interiorul celulelor. Compoziția acestui lichid prezintă variații foarte mari în funcție de organul sau țesutul din care provine. După Hamburger, conținutul mediu al lichidului intracelular ar fi de 392 mEq/l din care K^+ (154 mEq/l), Na^+ (14 mEq/l), Mg^{2+} (25 mEq/l), HPO_4^{2-} (110 mEq/l), HCO_3^- (13 mEq/l), SO_4^{2-} (1 mEq/l) și unele proteine (75 mEq/l).

Prin urmare, în lichidul intracelular predomină ionii K^+ .

În ultima vreme s-a demonstrat existența unor lichide asemănătoare celui intracelular și în nucleul celular (lichid nuclear), în mitocondrii (lichid mitocondrial), precum și în alte formații intracelulare.

Tabela 39

Conținutul ionic al plasmei sanguine

Cationi	mEq/l	Anioni	mEq/l
Na^+	142	Cl^-	103
K^+	5	HCO_3^-	27
Ca^{2+}	5	HPO_4^{2-}	2
Mg^{2+}	3	SO_4^{2-}	1
		Acizi carboxilici	6
		Proteine	16
Total	155	Total	155

13.1.1. ROLUL HALOGENILOR ÎN ORGANISM

Ionii F^- , Cl^- , Br^- și I^- îndeplinesc un rol foarte important în unele plante și animale. Astfel, ionii F^- se află în unele plante ca, de exemplu, lîntea, ceapa și arborele de ceai, unde îndeplinesc rolul de microelement. Acești ioni se află și în organismul animal, mai ales în dinți și oase (10–30 mg/100 g), în sînge (0,3–0,5 mg/100 cm³), în vasele sanguine, păr, unghii și copite. Ionii F^- se fixează mai ales în dinți și oase, deoarece pot substitui ionii hidroxil din rețeaua cristalină a hidroxiapatitei $\text{Ca}_5[(\text{PO}_4)_3\text{OH}]$, care trece astfel în fluorapatită $\text{Ca}_5[(\text{PO}_4)_3\text{F}]$.

Ionii F^- manifestă un caracter anticoagulant în procesul coagulării singelui și inhibă acțiunea unor enzime care iau parte la metabolismul glucidelor. Animalele preiau ionii F^- din apă și din plante sub formă de fluoruri care sînt absorbite prin peretele intestinal. Ulterior ionii F^-

sînt eliminați din organism pe cale rectală, renală și sudoripară. Cînd concentrația ionilor F^- din apa potabilă este mai mare decît 1 g/t, la persoanele care beau astfel de apă se constată apariția *fluorozei* care se manifestă prin pătarea progresivă a smalțului dentar. Cînd concentrația ionilor F^- din apa potabilă este de 1 g/t, rezistența smalțului dentar față de acțiunea vătămătoare a acizilor din alimente se mărește. Dacă însă concentrația apei potabile în ioni F^- este sub 1 g/t persoanele care beau din apa respectivă se îmbolnăvesc de *carie dentară*.

În cazul cînd apa îndeplinește toate condițiile potabilității, excepțindu-se conținutul natural în fluoruri, trebuie neapărat fluorizată. În acest scop se adaugă un gram NaF la fiecare tonă de apă. Acțiunea profilactică a ionilor F^- se datorește faptului că inhibă desfășurarea unor reacții enzimactice la suprafața dinților și reduce solubilitatea unor substanțe din smalțul dentar.

Ionii Cl^- sînt prezenți în celulele tuturor plantelor. La unele plante acești ioni sînt eliminați odată cu ionii Na^+ , în timp ce ionii amintiți mai înainte sînt reținuți de unele plante din solurile sărăturate. Odată cu acești ioni, puternic hidratați ($Cl^- \cdot 4 H_2O$, $Na^+ \cdot 8 H_2O$), plantele respective rețin în același timp și o cantitate apreciabilă de apă, necesară metabolismului hidromineral.

Ionii Cl^- există și în organismul animal în proporția cea mai mare la animalele marine inferioare și în proporția cea mai mică la animalele din apele curgătoare. Acești ioni sînt cei mai răspinși (103 mEq/l) dintre anionii plasmei sanguine, deci și din lichidul intracelular, și au o origine *exogenă*, adică pîtrund din afară în tubul digestiv odată cu alimentele mai ales sub formă de NaCl.

Din organism ionii Cl^- sînt eliminați pe cale renală (95%), sudoripară (4%) și rectală (1%). În *insuficiența corticosuprarenală* (boala Addison)¹ cantități mari de ioni Cl^- sînt eliminate din organism, producîndu-se o *hipocloremie*, adică o micșorare a concentrației ionilor Cl^- din sînge (cloremie), urmată de nevoia imperioasă a bolnavilor de a consuma cantități apreciabile de NaCl („foame de sare”). Simptomul cel mai caracteristic al acestei boli este însă hiperpigmentarea. Cei care suferă de boala Addison (addisonieni), fără un tratament medical competent, slăbesc mult și mor.

Hipocloremia se manifestă nu numai în boala Addison. Ea se datorește și altor cauze ca, de exemplu, sudațiilor prelungite, vărsăturilor și diareei care produc deshidratări accentuate ale organismului.

Ionii Cl^- și Na^+ reglează atît echilibrul acido-bazic din organism, menținînd pH-ul sanguin în limitele lui normale (7—7,9), cît și presiunea osmotică a singelui pe care o mențin, de asemenea, în limitele ei normale (7,5—8,1 atm). Trebuie subliniat faptul că menținerea constantă a echilibrului acido-bazic al organismului se datorește conlucrării factorilor

¹ Boală gravă, descrisă de Thomas Addison, care se manifestă prin hiperpigmentarea (bronzarea) tegumentelor, hipotensiune arterială, astenie, diaree și tulburări însemnate ale echilibrului electrolitic. Această boală se datorește insuficienței hormonilor corticosuprarenali în urma unor leziuni ale glandelor suprarenale. Există și o formă „albă” a bolii Addison fără hiperpigmentare care se datorește unor leziuni *hipofizare* cu insuficiență corticosuprarenală secundară.

fizico-chimici (sisteme tampon) cu cei *fiziologici*, dintre care ionii Cl^- și HCO_3^- sînt cei mai importanți.

Clorul participă la procesele biochimice și sub formă de HCl . Acest hidracid, în concentrație procentuală de 0,3—0,4%, intră în compoziția sucului gastric din stomacul omului și al carnivorelor, asigurîndu-se astfel un pH optim (1,5—2), la care este activată *pepsina* (pepsinaza)¹. Această enzimă hidrolizează legăturile peptidice din macromoleculele proteice, fiind, de fapt, o *peptidază*.

Hipoclorhidria (hipoaciditatea), caracteristică în *gastrita hipoacidă*, se manifestă cînd concentrația HCl din suc gastric este sub 0,3%, iar *hiperclorhidria* (hiperaciditatea) se produce în *ulcerul gastric* și în cel *duodenal*, cînd concentrația respectivă depășește 0,4%. În unele forme cronice de ulcer gastric se manifestă *anaclorhidrie* (achilie), în care HCl este aproape în întregime absent din suc gastric.

În singele omului sănătos concentrația ionilor Cl^- este de 96—105 mEq/l (340—370 mg %). La addisonieni, în cazuri de diaree accentuată, comă și mai ales în urma vărsăturilor prelungite concentrația ionilor Cl^- este de 95—70 mEq/l. Hipocloremia este însoțită de *hiponatremie* (concentrație scăzută a ionilor Na^+ în sînge).

Bromul se află în unele animale și plante marine aproape în aceeași proporție ca și clorul. Astfel, în algele marine, în anelide, corali și spongieri există *dibromtirozină*, iar în moluștele *Murex brandaris* și *Murex purpureus* se află *dibromindigoul*, utilizat încă din antichitate, drept colorant, sub numele de *purpură*.

Absorbția, repartizarea și eliminarea din organism a ionilor Br^- au loc în același mod ca la ionii Cl^- .

Unele bromuri se utilizează în medicină ca sedative ale sistemului nervos. Cînd bolnavii de nervi își administrează bromuri în cantități mai mari decît cele prescrise în rețetele medicilor de specialitate, se manifestă intoxicația numită *bromism* care are urmări grave asupra organismului.

Iodul este un microelement al plantelor și animalelor. Proporția acestui halogen este mai mare în plantele marine decît în cele de uscat. Dintre algele marine care conțin iod cele mai cunoscute sînt: *Laminaria hyperborea*, *Fucus*, *Varech*, *Laminaria stenophylla* și *Laminaria digitata*, iar dintre animalele marine corali și spongierii sintetizează aminoacidul numit 3,5—*diiodtirozina*.

Iodul există și în aer sub formă de ioni I^- . Acești ioni pătrund în organismul animal odată cu aerul inspirat, prin intermediul căilor respiratorii și al pielei, precum și odată cu alimentele prin tubul digestiv.

Cantitatea de I_2 necesară zilnic în organismul unui om adult sănătos este de 100—200 μg (γ)². Cînd I_2 din organism este sub sau peste această limită, se produc tulburări ale glandei tiroide. Cantitatea totală de I_2 din organismul unui om sănătos este de 20—30 mg, aparținînd aproape integral glandei tiroide.

¹ Pepsina (gr. *pepsis*, digestie), numită uneori și *pepsinază*, este o enzimă secretată de mucoasa gastrică sub formă de *pepsinogen* care este un precursor al pepsinei.

² Unitatea μg (microgram sau gamma) este a milioana parte dintr-un gram ($1 \mu\text{g} = 10^{-6} \text{ g}$) sau a mia parte dintr-un miligram ($1 \mu\text{g} = 10^{-3} \text{ mg}$).

Hormonii tiroidieni au un rol important în apărarea organismului împotriva anumitor boli, în adaptarea și rezistența organismului la variațiile termice, accelerând oxidările din organism.

Cantitatea de I_2 introdusă în organism, capacitatea tiroidei de a-l reține, consumarea hormonului tiroidian și eliminarea iodului din organism sînt corelate între ele printr-un mecanism de autoreglare. La desfășurarea acestui mecanism iau parte tiroida și hormonii secretați de ea, lobul anterior al hipofizei și hormonul tireotrop pe care îl secretă. Activitatea tiroidiană poate fi urmărită prin *radioiodocaptare*, adică introducîndu-se în organism izotopul radioactiv ^{131}I . Cu cît cantitatea acestui izotop, eliminată pe cale renală, este mai mare, cu atît activitatea tiroidiană este mai slabă și viceversa. În acest caz se folosește un contor Geiger-Müller.

Activitatea tiroidiană poate fi cercetată și pe cale scintigrafică, înregistrîndu-se automat pe scintigramă scînteierile produse de razele α , pe care le emite izotopul radioactiv ^{131}I injectat în prealabil, bolnavul fiind așezat pe scintigraf cu regiunea sa cervicală anterioară în fața unui *spintariscop*.

I_2 se află în plasma sanguină sub formă de compuși organici (iod plasmatic organic). Concentrația normală a iodului plasmatic organic este de 4—10 mg/cm³. Cînd concentrația iodului plasmatic organic este sub această limită, organismul suferă de *hipotiroidism*, iar cînd concentrația respectivă depășește limita amintită, organismul suferă de *hipertiroidism*.

Hipotiroidismul se caracterizează prin metabolism bazal scăzut, încetineală în mișcări, somnolență, memorie deficitară, tendință spre obezitate, hipotermie și hipotensiune arterială.

Hipertiroidismul se manifestă prin metabolism bazal crescut, stări de agitație, insomnii, tendință spre slăbire, hipertermie și hipertensiune arterială. O formă gravă a hipertiroidismului este boala *Basedow*. Basedowienii au gușă și *exoftalmie*, adică unul sau ambii ochi manifestă tendința de a ieși din orbite.

Unii dintre locuitorii regiunilor deluroase și premontane, mult distanțate de litoral, suferă de *gușă endemică*, în care glanda tiroidă deși este *hiperplazică* (crescută anormal), manifestă *hipofuncționalitate*. Denumirea exactă a gușii endemice este *distrofia endemică tireopată* (DET), fiind o boală a întregului organism. În regiunile *gușogene*, adică generatoare de DET, apa conține prea puțin I_2 , iar cînd acesta este suficient, sărurile de Ca și Mg existente în apa dură inhibă absorbția ionilor I^- în organism.

DET se datorește unor cauze exogene (lipsa iodului din apa de băut și alimentație), unor cauze endogene (inhibarea absorbției ionilor I^- în intestin și difuziunea lor în tiroidă), precum și unor *factori gușogeni*, existenți în unele plante (varză, napi, rapiță etc.) care inhibă participarea iodului la biosinteza hormonilor tiroidieni. Răspîndirea acestei boli se datorește, de asemenea, eforturilor fizice îndelungate, unei alimentații sărace în protide, lipsei de igienă etc.

Etapa finală a bolii se caracterizează prin tulburări ale sistemului nervos central (bilbiială, surdomutism, cretinism etc.). Boala poate fi prevenită cu *sare iodată* (20 mg KI la 1 kg NaCl). Ameliorarea și

vindecarea bolii se obțin atît prin administrare *per os* (pe cale bucală) a soluției *Lugol*¹ cît și pe cale chirurgicală.

Iodul se află în organism sub formă de ioduri (în cantitatea cea mai mare) sub formă de aminoacizi cu iod și sub formă elementară I_2 (în cantitatea cea mai mică). Aminoacizii cu iod din organism sînt: 3-iodtirozina, 3,5-diiodtirozina, 3,5,3'-triiodtironina și 3,5,3',5'-tetraiodtironina (tiroxina). Tironinele se află în tiroidă atît în stare liberă cît și sub forma hormonului numit *tireoglobulină*.

Tiroida acumulează iodul captat din sînge. De aceea această glandă se mai numește „pompa de iod” a organismului. Figura 138 reprezintă schematic circuitul iodului în organism.

Toți halogenii în afară de At participă la metabolism, însă Cl și I au un rol precumpănitor și de aceea s-a insistat mai mult asupra acestora. Trebuie însă subliniată și acțiunea halogenilor ca atare asupra organismului. Astfel, chiar în concentrație mică halogenii în stare gazoasă (F_2 și Cl_2) cît și în stare de vapori (Br_2 și I_2) atacă ochii și căile respiratorii. În concentrații mai mari F_2 și mai ales Cl_2 au o acțiune toxică sufocantă. Diclorul, de exemplu, ajuns în plămîni mărește permeabilitatea membranei pulmonare pentru apa din plasma sanguină. Apa respectivă, invadînd alveolele pulmonare, produce *edem pulmonar*. Datorită acestui fapt capacitatea respiratorie scade treptat și persoana gazată cu diclor moare sufocată. Pentru a împiedica apariția sau extinderea edemului pulmonar persoana în cauză trebuie menținută în repaus absolut, făcîndu-i-se inhalații cu vapori de anilină sau de etanol și eter dietilic și *oxigenoterapie*. La persoanele gazate cu diclor se produce în timp inflamarea căilor respiratorii (traheită, bronșită etc.).

Dibromul în stare de vapori atacă ochii și căile respiratorii, iar în stare lichidă vatămă cu precădere pielea. În locul de pe piele care a fost atins cu dibrom, se tamponează imediat cu o bucată de tifon îmbibată în petrol lampant. Astfel, efectele nocive ale dibromului asupra pielii sînt anihilate, deoarece acest halogen este adăugat la legăturile duble ale hidrocarburilor nesaturate din petrol, formîndu-se dibromderivați inofensivi:

Dibromul în stare de vapori atacă ochii și căile respiratorii, iar în stare lichidă vatămă cu precădere pielea. În locul de pe piele care a fost atins cu dibrom, se tamponează imediat cu o bucată de tifon îmbibată în petrol lampant. Astfel, efectele nocive ale dibromului asupra pielii sînt anihilate, deoarece acest halogen este adăugat la legăturile duble ale hidrocarburilor nesaturate din petrol, formîndu-se dibromderivați inofensivi:

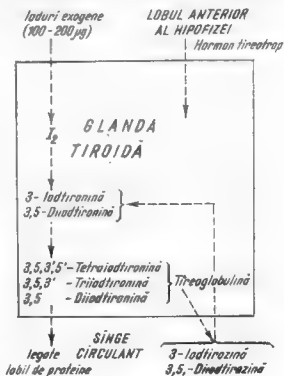


Fig. 138. Reprezentarea schematică a circuitului iodului în organism.

¹ Soluția *Lugol* (Jean *Lugol*) sau soluția iod-iodurată conține 1 g I_2 și 2 g KI în 300 cm³ apă distilată și se utilizează atît ca mordant în colorația *Gram* cît și ca medicament ionic în tratamentul hipertiroidismului și al distrofiei endemice tireopate.

13.1.2.1. Rolul oxigenului

Dioxigenul, O_2 , este deosebit de important pentru organism, deoarece respirația organismelor aerobe, de exemplu, are loc numai cu ajutorul acestui gaz, asigurându-li-se astfel energia necesară vieții.

Respirația constă în esență în combinarea carbonului cu dioxigenul. Este o reacție exotermă, reprezentată prin ecuația :



Putrezirea organismelor animale și vegetale, după moarte, se datorește tot dioxigenului : substanțele organice care intră în alcătuirea lor se transformă în cursul putrezirii în substanțe mai simple ca, de exemplu, H_2O , CO_2 , H_2S , NH_3 etc. care reintră astfel în circuitul general al substanțelor naturale.

Dioxigenul pătrunde în sine la nivelul alveolelor pulmonare, unde concentrația acestui gaz fiind mare, hemoglobina este oxidată la *oxihemoglobină*, hemoglobină $(O_2)_4$, în care pentru fiecare moleculă de *hem* există câte o moleculă de dioxigen :



În capilarele sanguine concentrația dioxigenului fiind mică, echilibrul acestei reacții este deplasat spre stnga (\leftarrow) și oxihemoglobina este descompusă în hemoglobină și dioxigen. Acest gaz degajându-se, difuzează prin pereții capilarelor respective, pătrunzând în țesuturi, unde ia parte la reacțiile de oxidare.

Dioxidul de carbon, rezultat prin oxidarea substanțelor, este preluat de sine și transportat prin intermediul venelor la plămâni, de unde este expirat.

13.1.2.2. Rolul sulfului

Sulful intră în compoziția tuturor proteinelor cu excepția *protaminei*. În categoria *scleroproteinelor*, cu un conținut mare în sulf, sunt incluse *keratinele* care se află în epidermă, păr, pene, unghii și copite, iar dintre principalii compuși organici cu sulf menționăm : *tiamina* (aurina), *cisteina*, *cistina*, *metionina*, *glutathionul* etc.

Hydrogenul sulfurat (monosulfanul) este oxidat la sulf de alga *Beggiatoa* și bacteria *Thiospirillum* și acumulat în organismul acestora până la cirea un sfert din masa lor corporală. Oxidarea H_2S fiind exotermă, viețuitoarele amintite își procură astfel energia necesară vieții. Alte microorganisme își procură această energie din reducerea sulfatilor la H_2S . Fermentații sulfuroase analoage au loc în straturile inferioare ale Mării Negre, unde apa este saturată în H_2S de origine biologică. Plantele microscopice din *fitoplantonul* de la suprafața apei mor, cind ajung în stratele inferioare saturate cu H_2S . Corpul acestor plante nu putrezește, deoarece aici dioxigenul este inexistent și, de-a lungul vremii, sub acțiunea unor bacterii anaerobe, se transformă în *bitumuri*.

13.1.3. CIRCUITUL AZOTULUI ÎN NATURĂ

Diazotul atmosferic pătrunde în sol pe două căi : prin intermediul unor bacterii fixatoare de diazot și prin dizolvarea unor oxizi ai diazotului în apa de ploaie cind se formează acizii azotos și azotic.

În grupul bacteriilor fixatoare de diazot intră : alga monocelulară, albastră, numită *Nostoc* și unele bacterii din genul *Rhizobium*. Acestea din urmă trăiesc în simbioză cu leguminoasele (mazăre, lucernă, trifoi etc.), fixindu-se pe rădăcinile acestora. Bacteria *Azotobacter* care trăiește în solurile bogate în humus, asimilează, de asemenea, diazotul din aer.

Bacteriile fixatoare de diazot, utilizează acest macroelement la biosinteza unor compuși azotați necesari și plantelor gazdă. După moartea acestor plante mor și bacteriile, iar compușii cu azot sînt acumulați în sol. Datorită bacteriilor fixatoare de diazot cantitatea acestui macroelement din sol crește cu 5 kg la hectar în fiecare an.

Plantele inferioare își procură azotul necesar biosintezei protidelor din sărurile de amoniu și din azotații existenți în sol. Azotul anorganic ia parte astfel la biosinteza proteinelor mai întii vegetale și apoi animale și revine parțial în sol. În acest proces se stabilește un echilibru dinamic între lumea minerală, lumea vegetală și cea animală.

Cantitatea maximă a azotului, necesară organismului, provine însă din compușii organici cu azot rezultați după moartea plantelor și anima-

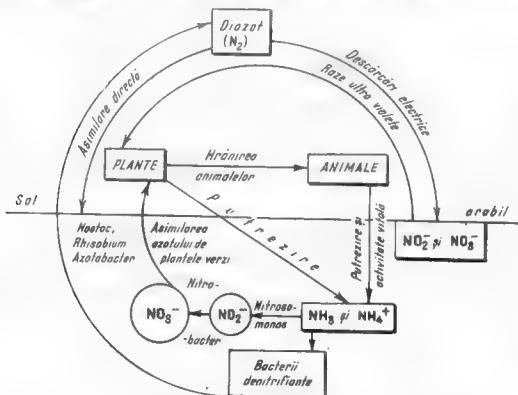


Fig. 139. Reprezentarea schematică a circuitului azotului în natură.

lelor, prin putrezirea acestora sub acțiunea bacteriilor de dezaminare. În procesul de dezaminare compușii organici cu azot sînt degradați pînă la NH_3 . Asupra acestuia acționează bacteriile denitrifiante și bacteriile nitrifiante. Primele acționează asupra unor cantități mici de NH_3 , oxidîndu-l la diazot (N_2) care se degajă în aerul atmosferic (fig. 139). Astfel, se reali-

zează circuitul azotului în natură. Asupra unor cantități mici de NH_3 acționează bacteriile nitrifiante: bacteriile din genul *Nitrosomonas* oxidează NH_3 la HNO_2 , care, la rândul lui, formează azotiți, asupra cărora acționează bacteriile din genul *Nitrobacter*, oxidându-i la azotați.

În solurile arabile cantitatea de azot pe care o extrag anual plantele este mai mare decât cea care se reface în mod natural. De aceea, pentru a se acoperi diferența dintre cantitatea de azot extrasă anual de plante din solurile arabile și cantitatea de azot care se reface, este necesară utilizarea îngrășămintelor cu azot.

În timpul descărcărilor electrice din troposferă și mai ales sub acțiunea razelor ultraviolete diazotul din aer este oxidat la oxizi de diazot care, prin dizolvare în apă, formează acizii HNO_2 și HNO_3 . Acești acizi, interacționând cu carbonații de la suprafața solului, formează sărurile respective. Azotiții și azotații se acumulează fie în sol, fie în apa lacurilor și mărilor, de unde sint folosiți de plante. Astfel, solul acumulează anual până la 300 kg azot la hectar.

13.1.3.1. Îngrășămintele cu azot

Azotatul de amoniu, NH_4NO_3 , conține 33,5 % N_2 și se utilizează în toate solurile și culturile.

Amestecul $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{CaCO}_3$, numit *nitrocalcar*, este mai aglomerabil decât îngrășămintul precedent și mai puțin exploziv.

Azotatul de sodiu, NaNO_3 , numit și *salpetru de Chile*, este avuția naturală a Anzilor Cordilieri. NaNO_3 sintetic conține 16,4 % N_2 și este utilizat pentru soluri acide (cernoziom), la cultura sfeclei de zahăr și la cea a plantelor furajere.

Azotatul de potasiu, KNO_3 , este folosit în legumicultură și floricultură.

Azotatul de calciu, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, numit odinioară *salpetru de Norvegia*, este un îngrășămint universal.

Sulfatul de amoniu, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, este cel mai utilizat îngrășămint cu azot, deoarece este ieftin, nu este exploziv, nu este higroscopic și nu este aglomerabil.

Carbonatul acid de amoniu, NH_4HCO_3 , se utilizează la culturile de cartofi, castraveți, porumb etc.

Cianamida de calciu, CaCN_2 , este utilizat atât ca îngrășămint cit și ca erbicid.

Ureea, $\text{CO}(\text{NH}_4)_2$, este unul dintre îngrășămintele cele mai valoroase, deoarece are un conținut ridicat în azot (46,6 %), este foarte solubil în apă și nu schimbă pH-ul solului.

La noi în țară îngrășămintele cu azot se fabrică în Orașul Victoria, Făgăraș, Piatra-Neamț, Craiova, Tg. Mureș și Turnu-Măgurele.

13.1.4. ROLUL FOSFORULUI ÎN ORGANISM

În timp ce fosforul alb, P_4 , hidrogenul fosforat gazos, PH_3 , și compușii cu fosfor trivalent sint toxici pentru organismul animal, ionii fosfat, PO_4^{3-} , și unii esteri ai acidului fosforic H_3PO_4 există în toate celulele, fiind absolut necesari în desfășurarea metabolismului.

Ionii PO_4^{3-} se află în partea minerală a oaselor și a dinților, alcătuită din carbonatapatită $\text{Ca}_{10}[(\text{PO}_4)_6\text{CO}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$, și mai ales hidroxiapatită $\text{Ca}_5[(\text{PO}_4)_3\text{OH}]$, în excremente și în *guano*¹. Acești ioni există, de asemenea, în singele vertebratelor sub forma unui sistem tampon, alcătuit din fosfat monosodic NaH_2PO_4 și fosfat disodic Na_2HPO_4 , în prezența căruia o soluție își schimbă foarte puțin pH-ul prin adăugarea unei soluții de acid tare sau de bază tare.

Fosfații se elimină din organism pe cale renală. Când însă din diverse cauze urina se alcalinizează, fosfații din ea se depun. Astfel, se declanșează *fosfaturia* care generează pentru început *microlitiază fosfatică* și apoi *litiază fosfatică*. În acest caz calculii formați se depun în bazinet, în uretere sau în vezica urinară. Calculii respectivi conțin $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ și MgNH_4PO_4 care sînt insolubili în apă și trebuie eliminați în ultimă instanță pe cale chirurgicală. Ionii PO_4^{3-} există sub formă de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ și în crusta crustaceilor.

Ionii PO_4^{3-} se află și în țesutul muscular al nevertebratelor ca *arginin-fosfat* și în cel al vertebratelor sub formă de *creatinfosfat*. Acești ioni intră și în alcătuirea unor compuși organici însemnați ca, de exemplu, *fosfolipidele*, *fosfoproteidele*, *acizii nucleici*, *tiaminpirofosfatul* (cocarboxilaza) etc.

Pentru controlul rahitismului² și diagnosticarea unor boli ale glandelor paratiroidede³ se recomandă dozarea fosforului. Valorile normale sînt: 3–4,5 mg la % la adulți și 4,5–6,5 mg % la copii. În *hipoparatiroidism* și în *insuficiența renală* valorile sînt crescute (5–10 mg %), iar în rahitism, *osteomalacie*⁴ și *osteita fibroasă* valorile sînt scăzute (3–1 mg %).

În *cancerul prostatic* se produc *metastaze osoase* care pot fi diagnosticate prin dozarea *fosfatazei acide*. Această substanță este o enzimă care în mediu acid (pH = 4–5) catalizează hidroliza esterilor fosforici. Rezultatul dozării fosfatazei acide se exprimă în unități *Bodansky*⁵ la 100 cm³ de sînge. Astfel, față de valorile normale (0,2–0,8) valorile crescute sînt 2–20 u. *Bodansky*.

Pentru diagnosticarea unor boli de oase, ca de exemplu, *sarcomul osteogen* și *carcinomul osos osteoblastic* se dozează *fosfataza alcalină* care

¹ *Guano-ul* din unele insule de pe coasta occidentală a Americii Latine și a Africii este un depozit natural de fosfați, înalt pînă la 60–70 m, format din excremente alterate și din cadavre de păsări, lilieci și unele animale marine. La noi în țară există cantități mici de guano în unele peșteri, ca de exemplu, peștera Cioclovina (fosfat de Cioclovina). Guano-ul este utilizat ca îngrășămint organic natural.

² *Rahitismul* este o boală metabolică a întregului organism care se datorește carenței vitaminei D. De aceea metabolismul calciului și al fosforului se desfășoară anormal și astfel mineralizarea în zona de creștere a oaselor nu poate avea loc. În schimb însă ia naștere un țesut *osteoid*, anarhic.

³ *Glandele paratiroidede* (superioară și inferioară) secretă *parathormonul* care micșorează reabsorbția ionilor PO_4^{3-} în tubii renali, favorizîndu-se astfel eliminarea fosfaților și activitatea *osteoclastelor* (gr. *osteo-*, os + gr. *klasis*, ruptură) (celule mari) cărora li se datorește reabsorbția osoasă și mărirea concentrației de Ca difuzibil în sînge. Parathormonul este administrat sub formă de extract în *tetania acută paratiroidică*.

⁴ *Osteomalacia* (*osteo-* + gr. *malakia*, înmuiere) este o boală numită și *ramolismnt osos* sau *osteopatia decalcifiantă a adultului*. Se datorește tulburării metabolismului calciului și al fosforului și se manifestă prin deformări multiple ale oaselor.

⁵ Unitatea *Bodansky* este cantitatea de fosfatază necesară să elibereze 1 mg de fosfor prin incubajla timp de o oră a β -glicerofosfatului de sodiu.

în mediu bazic ($pH = 7,6 - 9$) catalizează hidroliza esterilor fosforici sau sinteza acestora prin procese de *transfosforilare*. Exprimate tot în unități B o d a n s k y valorile normale la 100 cm³ de singe sînt 1 —4, iar valorile crescute sînt 2 —20, frecvente mai ales în boala P a g e t ¹, *hiperparatiroidism*, osteomalacie, metastaze osoase, rahism și chiar în *hepatită*.

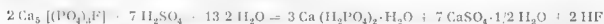
13.1.4.1. Îngrășăminte cu fosfor

Spre deosebire de diazot pe care microorganismele amintite în 13.1.3. îl asimilează de-a dreptul din aerul atmosferic, fosforul din sol se formează numai din roca-mamă pe care a luat naștere solul respectiv. Cînd în roca respectivă fosforul există sub forma unor compuși insolubili, deci neasimilabili, sau cînd acest bioelement se află în proporții insuficiente, se utilizează îngrășăminte fosfatice, în care există fosfați asimilabili.

Materiile prime pentru obținerea acestor îngrășăminte, a acidului fosforic și a altor compuși ai fosforului, sînt fosfații naturali: *apatitele* și *fosforitele*.

Principalele îngrășăminte cu fosfor sînt: *superfosfatul simplu*, *superfosfatul concentrat*, *superfosfatul amonizat* și *îngrășămintele complexe* și *mixte*: *nitrofosfații* și *fosfații de amoniu*.

Superfosfatul simplu se obține prin acțiunea unei soluții apoase de acid sulfuric asupra fluorapatitei:



Superfosfatul simplu, avînd o aciditate liberă de 5% care vătămă plantele, se neutralizează prin amestecarea sa cu *calcar*, *dolomit* sau cu *fosforit*.

Acidul fluorhidric, produs la fabricarea superfosfatului simplu, reacționează cu acidul silicic, format prin descompunerea silicaților din fluorapatită, dînd *acid hexafluosilicic*, $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$:



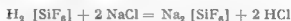
care, la rîndul lui, reacționează cu acidul silicic, formînd tetrafluorură de siliciu, SiF_4 :



SiF_4 fiind absorbită în apă la 80°, dă prin hidroliză $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ și SiO_2 în stare de gel care se depune:



Soluția de $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$, reacționînd cu o soluție de NaCl 25%, formează hexafluosilicat de sodiu, $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$:



care este utilizat în industria ceramicii, porțelanului și sticlei.

Superfosfatul simplu se fabrică în țara noastră la *Uzina de superfosfați și acid sulfuric* de la Năvodari.

¹ Boala P a g e t este o hipertrofie deformantă mai ales a craniului și a oaselor lungi.

Superfosfatul concentrat (lipsit de CaSO_4) se obține în țara noastră la *Combinatul chimic „Petru Poni”* de la Valea Călugărească și la *Combinatul de îngrășăminte chimice* de la Turnu Măgurele.

Superfosfatul concentrat cu un conținut de 40—50% P_2O_5 rezultă prin acțiunea acidului fosforic asupra fluorapatitei:



Deoarece fluorapatita conține impurități (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaCO_3 etc.) cantitatea de H_3PO_4 , utilizată în reacția de mai sus, este mai mare decât cea stoechiometrică.

Pentru a neutraliza reacția acidă a superfosfatului și pentru a introduce în sol și azotul necesar nutriției plantelor, superfosfatul este tratat cu amoniac, obținându-se superfosfat amonizat:



Fosfatul diacid de amoniu, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, reacționează cu un exces de NH_3 , dând fosfat monoacid de amoniu, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$:



Nitrofosfații se obțin prin tratarea fluorapatitei cu HNO_3 și prin amonizare cu NH_3 :



Prin neutralizarea acidului fosforic cu amoniac se obține *amofosul*:



Stabilitatea fosfaților de amoniu de mai sus micșorându-se de la $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ la $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, amofosul conține, de fapt, exclusiv $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ și $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

13.1.5. ROLUL CARBONULUI, SILICIULUI ȘI BORULUI ÎN ORGANISM

13.1.5.1. Rolul carbonului

Plantele verzi asimilează dioxidul de carbon din aer și elimină dioxidul. Pentru fiecare mol de CO_2 asimilat se elimină un mol de O_2 . Deși ecuația chimică simplificată s-ar scrie:



rezultă amidon, $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, și nicidecum aldehydă formică.

Asimilația dioxidului de carbon din aer fiind o reacție *endoergică* (endergonică), pentru transformarea unui mol de CO_2 în cantitatea echivalentă de glucoză se consumă aproximativ 144 kcal, care sînt preluate din energia razelor luminoase. Clorofila, fiind doar un *sensibilizator foto-*

chimic, transformă energia luminoasă absorbită în energia necesară declanșării reacției chimice. Pentru reducerea unui mol de CO_2 s-a calculat că sînt necesare doar 4 cuante de lumină.

Dioxidul de carbon din aer reprezintă rezervorul uriaș de carbon, din care plantele își sintetizează prin fotosinteză substanțele necesare, plantele fiind *autotrofe*. Aceste substanțe trec apoi, odată cu hrana vegetală, în organismele animale care sînt *heterotrofe*. Altfel spus carbonul anorganic din CO_2 trece în carbon vegetal și acesta în carbon animal. Prin putrezire și respirație materia vie din plante și animale este degradată pe cale oxidativă pînă la CO_2 . Astfel, se realizează circuitul biologic al carbonului în natură ($\text{C anorganic} \rightarrow \text{C vegetal} \rightarrow \text{C animal} \rightarrow \text{C anorganic}$) și, odată cu el, are loc și un circuit energetic.

În primele ere geologice conținutul în CO_2 era mult mai mare decît cel actual (0,03% în volume sau 0,47% în masă). Astfel se explică existența florei uriașe din epocile de formare a zăcămintelor de cărbuni fosili și bitumuri.

În organismul animal, în urma oxidărilor care furnizează energia vitală, se formează dioxid de carbon care este transportat cu ajutorul singelui venos la plămîni, de unde este expirat. Pe de altă parte dioxigenul din aerul inspirat pătrunde prin intermediul singelui arterial în toate țesuturile și organele.

13.1.5.2. Rolul siliciului

Însemnătatea siliciului pentru natura minerală este analoagă celei a carbonului pentru biosferă. În timp ce carbonul este însă puțin răspîdit în scoarța terestră, siliciul este cel mai răspîdit dintre elemente, după oxigen.

Pentru plante și animale siliciul are o importanță mult mai mică decît a carbonului, existînd doar în cereale, mai ales în graminee, în penele păsărilor, în scheletul diatomeelor și al infuzoriilor. După moartea acestora din urmă rezultă *pămîntul de infuzori* (pămîntul tripoli sau kieselgur).

Unii muncitori din industria minieră, de la carierele de materiale silicioase, din industria sticlei, a porțelanului etc. inhalînd mai multă vreme pulbere de dioxid de siliciu, se îmbolnăvesc de *silicoză*. Această boală profesională afectează întregul organism și mai ales plămîni. Fără tratament adecvat silicoza favorizează apariția *sclerozei pulmonare* care este ireversibilă.

13.1.5.3. Rolul borului

Borul există sub formă de compuși, ca de exemplu, acidul boric, B(OH)_3 , și boraxul, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, în plante, mai ales în sfecla de zahăr, bumbac și tutun, precum și în țesuturile animale în cantități foarte mici (urme). În lipsa acestui bioelement plantele se ofilesc, astfel încît s-a conchis că borul ar fi absolut necesar pentru creșterea acestora.

13.1.6.1. Rolul sodiului

Dintre cationii lichidului extracelular din organismul omului ioni Na^+ sînt cei mai răspîndiți. În corpul omenesc 90% din acești ioni provin din NaCl și restul din NaHCO_3 , NaH_2PO_4 și Na_2HPO_4 .

Ioni Na^+ sînt exogeni, ajungînd în tubul digestiv al omului odată cu hrana sub formă de NaCl . Pentru un om adult perfect sănătos cantitatea de NaCl recomandabilă este în medie de 5 g zilnic. Această cantitate reprezintă, de fapt, de zece ori cantitatea necesară pentru menținerea unei balanțe normale în NaCl . În cazul hipertensivilor rația alimentară trebuie să nu depășească zilnic cantitatea de 1 gram de NaCl . Ținîndu-se seama de faptul că și în alimentele consumate există ioni Na^+ și Cl^- , cantitatea de NaCl ingerată zilnic de un adult este în realitate de 10 g (4 g ioni Na^+). Din cantitatea de ioni Na^+ , evacuată zilnic din organism, aproape 95% se elimină pe cale renală, 4% pe cale sudoripară și numai 1% pe cale rectală.

Aproape o treime din cantitatea totală de ioni Na^+ din corpul omenesc există în partea minerală a scheletului, iar restul intră în alcătuirea lichidelor și țesuturilor corpului omenesc (tab. 40).

Ioni Na^+ și Cl^- mențin în limitele lor normale balanța hidrică, echilibrul acido-bazic și cel osmotic. Ioni Na^+ , fiind hidratați cu 8 molecule de apă, măresc cantitatea de apă exogenă, deci și cantitatea apei de inhibiție din coloizii celulari, ceea ce determină o majorare sensibilă a retenției de apă în organism. De aceea, la hipertensivi, regimul alimentar trebuie să fie desodat, adică fără ioni de sodiu.

Regimul alimentar desodat, transpirațiile excesive și poliuria intensă determină apariția hiponatremiei.

Hiponatremia (creșterea concentrației ionilor Na^+ din sînge) se datorește deshidratării organismului care are loc în cursul administrării unor medicamente alcalinizante pentru combaterea acidozei etc.

Pentru eliminarea excesului ionilor Na^+ din organism se recurge la diuretice și saluretice de tipul ufrizului¹.

¹ Ufrizul este 6-clor-7-sulfamoi-3, 4-dihidro-3-izobutil-1, 2, 4-benzotiodiazin-1, 1-dioxid. Prin administrarea ufrizului ioni Na^+ în exces sînt eliminați, avînd loc în același timp și eliminarea moderată a ionilor K^+ . Eliminarea ionilor K^+ este însă accentuată, după doze de ufriz mai mari decît cele obișnuite sau în cazul cînd acesta este asociat cu *digitală* sau cu o medicație pe bază de *cortison*. De aceea, în aceste cazuri, regimul alimentar trebuie să fie bogat în ioni K^+ sau se administrează KCl . Ufrizul, fiind un derivat al *hidroclortiazidei*, scade tensiunea arterială și ajută acțiunea hipotensoarelor, fiind *indicat* în retențiile hidro-saline fără insuficiență renală, *contraindicat* în insuficiența renală, hipocloremie, hiponatremie, *hipokaliemie* (micșorarea concentrației ionilor K^+ din sînge) și administrat cu *prudență* bolnavilor cu tendințe la tromboze, adenom de prostată, *hiperuricemie* (creșterea concentrației acidului uric din sînge) (gută), *hiperglicemie* (creșterea concentrației glucozei din sînge) (diabet zaharat).

Tabela 40

Repartizarea ionilor Na^+
în lichidele și țesuturile
corpului omenesc

Lichid sau țesut	mg/100 cm^3 sau în 100 g
Sînge total	160 (79 m Eq/l)
Plasma sanguină	330 (142 m Eq/l)
Celule	85 (37 m Eq/l)
Țesut muscular	60—160
Țesut nervos	312

Pentru diagnosticarea unor boli este necesar să se determine concentrația ionilor Na^+ în serul sanguin. În acest caz valorile normale sînt: 135–145 mEq/l. În urma traumatismelor craniene, valorile crescute: 148–155 mEq/l indică o hipernatremie, iar în *exsicoză* (deshidratare avansată) valorile scăzute: 135–120 mEq/l arată o hiponatremie.

13.1.6.2. Rolul potasiului

Cu toate că ionii K^+ sînt cei mai răspîndiți (154 mEq/l) dintre toți ionii lichidului intracelular, totuși ionii respectivi se află și în lichidul extracelular, mai precis în plasma sanguină a acestuia, unde concentrația lor este de 5 mEq/l, explicîndu-se astfel influența exercitată de acești ioni asupra țesutului muscular și mai ales asupra cordului.

Aportul alimentar normal în ioni K^+ este în jur de 4 g de ioni pe zi. Tabela 41 cuprinde repartizarea ionilor K^+ în lichidele și țesuturile corpului omenesc.

Variațiile concentrației ionilor K^+ din lichidul extracelular influențează asupra activității mușchilor striati, astfel încît se produce o paralizie a mușchilor scheletici și unele anomalii în activitatea cordului. Ionii K^+ sînt eliminați în marea lor majoritate pe cale renală.

Creșterea concentrației ionilor K^+ din sînge se numește *hiperkaliemie*. Aceasta apare la bolnavii de rinichi, cu deshidratare avansată și la cei în stare de șoc, precum și la addisonieni. Hiperkaliemia se poate anihila prin administrare de *dezoxicorticosteron* (DOCA).

Hiperkaliemia se manifestă prin tulburări ale ritmului cardiac și ale sistemului nervos central. Aceste simptome se datoresc creșterii concentrației ionilor K^+ plasmatici și nicidecum a celor intracelulari. Se produce *bradicardie*¹, *colaps vascular periferic*² și *stop cardiac*³. Dintre tulburările nervoase manifestate menționăm mai ales amortirea extremităților, precedată de furnicături, jenă respiratorie, determinată de contracția redusă a mușchilor respiratori și, în sfîrșit, paralizia extremităților.

Hipokaliemia se datorește tuturor stărilor post-operatorii, în care se introduc în organism prin perfuzii intravenoase soluții care conțin ser glucozat însă fără ioni K^+ . Hipokaliemia este frecventă în orice boală degenerativă cronică, însoțită de subalimentație sau în alcaloza metabolică. În astfel de cazuri o parte din ionii K^+ intracelulari difuzează prin

Tabela 41
*Repartizarea ionilor K^+
în lichidele și țesuturile
corpului omenesc*

Lichid sau țesut	mg/100 cm ³ sau în 100 g
Sînge total	200 (50 mEq/l)
Plasma sanguină	20 (5 mEq/l)
Celule	440 (112 mEq/l)
Testul muscular	250–400
Țesut nervos	530

¹ Bradicardie (gr. *bradys*, încet + gr. *kardia*, inimă) = frecvență redusă a contracțiilor cardiace (sub 60 bătăi/minut).

² Colaps vascular periferic = prăbușire a tensiunii arteriale periferice (insuficiență circulatorie periferică).

³ Stop cardiac = oprire temporară a activității unei cavități cardiace: stop ventricular, stop atrial, stop sinusal.

membrana celulară (semipermeabilă) în lichidul extracelular, de unde are loc eliminarea lor pe cale renală.

Hipokaliemia se datorește și *sindromului Cushing*, numit și *sindrom suprarenometabolic*, care se caracterizează prin intensificarea activității corticale a glandelor suprarenale. În acest sindrom hormonii corticosuprarenali, dintre care în primul rând *aldosteronul*, măresc excreția ionilor K^+ . Această excreție poate fi majorată și prin injectarea unor cantități mari de DOCA, de *cortizon* sau de *corticotropină* (ACTH). Unele diuretice ca, de exemplu, *acetazolamida* (Diamox) și *clorotiazida* (Diuril) pot mări cantitatea ionilor K^+ eliminați. Hipokaliemia prelungită duce la apariția unor boli ale rinichilor asupra cărora nu este cazul să ne oprim.

Pentru diagnosticarea hipokaliemiei în cursul perfuziilor intravenoase și al tratamentului cu steroizi și diuretice este necesar să se determine concentrația ionilor K^+ în serul sanguin. Valorile normale sînt: 3,5–5 mEq/l. În urma perfuziei unei soluții cu un conținut mare de ioni K^+ în *insuficiența renală* sau în *criza addisoniană* valorile crescute sînt: 5–8 mEq/l; în *coma diabetică*, după perfuzii cu NaCl și tratament cu *insulină*, precum și în alte boli valorile scăzute sînt: 3,5–2 mEq/l.

Rația zilnică în ioni K^+ a unui om adult perfect sănătos este în jur de 4 g. Din organism acești ioni sînt eliminați, la rîndul lor, pe cale renală (85–95%), rectală (5–15%) și sudoripară (sub 2%).

Pentru pătrunderea ionilor K^+ în celule se consumă o energie pe care organismul o oferă pe seama energiei eliberate în cursul metabolismului glucidic.

Ionii K^+ iau parte la procesul creșterii și al diurezei și mențin excitabilitatea neuromusculară, fiind antagoniști față de ionii Ca^{2+} .

Ionii K^+ au un rol însemnat în producerea *catecholaminelor* (adrenalină, noradrenalină și izopropiladrenalină) secretate de partea medulară a glandelor suprarenale.

Ionii K^+ sînt antagoniști și față de ionii Na^+ . Altfel spus alimentația strict vegetală, bogată în ioni K^+ , mărește nevoia în ioni Na^+ . De aceea cînd mîncăm, de exemplu, roșii și castraveți proaspeți care conțin mulți ioni K^+ , simțim nevoia de a-i săra. Pentru același motiv animalele ierbivore au nevoie de mai mulți ioni Na^+ decît cele carnivore.

Raportul K/Na este subunitar la plantele marine și supraunitar la cele de uscat. La animalele superioare raportul K/Na este supraunitar în celule și subunitar în afara lor. Astfel, acest raport este egal cu 6 în hematii, cu 2,6 în țesutul muscular, cu 2,3 în ficat, cu 0,194 în suc gastric, cu 0,124 în suc pancreatic, cu 0,064 în plasma sanguină ș.a.m.d. Altfel spus în timp ce ionii Na^+ predomină în organismul animal în lichidul extracelular, ionii Na^+ sînt excedentari în celule.

13.1.7. ROLUL MAGNEZIULUI ȘI CALCIULUI ÎN ORGANISM

13.1.7.1. Rolul magneziului

La plantele verzi Mg este legat de patru heterocicluri pirolice în *clorofilă*. În organismul unui om adult există în jur de 21 g de Mg, din care aproape 70% se află sub formă de ioni Mg^{2+} laolaltă cu ionii Ca^{2+} și cu ionii PO_4^{3-} în partea minerală a oaselor, iar restul magneziului se găsește

în lichidele și țesuturile organismului. Ionii Mg^{2+} reprezintă principalii cationi ai țesutului moale. Singele total conține 1,7—3,4 m Eq/l (2—4 mg/100 cm³). În timp ce mai mult de jumătate din cantitatea de magneziu sanguin se află în hematii (1,94 m Eq/l), aproape întreaga cantitate de calciu din sînge există în plasma sanguină. Ionii Mg^{2+} se află, de asemenea, în lichidul cefalorahidian în jur de 2,4 m Eq/l (3 mg%) și în țesutul muscular în jur de 21 mg/100 g, unde activează unele enzime, ca de exemplu, fosfataza, colinesteraza, A.T.P.-aza și reglează metabolismul calciului.

Din punct de vedere *farmacodinamic* (gr. *pharmakon*, remediu + gr. *dynamis*, forță, acțiune) ionii Mg^{2+} exercită o acțiune sedativă și narcotică asupra sistemului nervos central, hipotensoare asupra arterelor și de relaxare a musculaturii netede. În edemul cerebral se administrează 60 cm³ de soluție glucozată 20%, de două ori pe zi, intravenos, asociată cu 10—20 cm³ dintr-o soluție de $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$ 25%.

13.1.7.2. Rolul calciului

Ionii Ca^{2+} se află în marea lor majoritate în oase și dinți sub formă de $Ca_3(PO_4)_2$, $Ca_5[(PO_4)_3F]$ și $Ca_5[(PO_4)_3OH]$.

Calciul plasmatic (din plasma sanguină) în proporție de 5 m Eq/l (9—11 mg%) este de trei feluri: *proteinat de calciu* (4 mg%), nedifuzibil, *calciu ionizat* (2 mg %), difuzibil și *calciu neionizat* (4 mg%), nedifuzibil.

Calcemia (concentrația ionilor Ca^{2+} din sînge) se menține în limitele ei normale (5 m Eq/l) (9—11 mg%) datorită echilibrului dinamic dintre lichidul extracelular și țesutul osos, acțiunii parathormonului din glandele paratiroide, vitaminelor *D* și aportului alimentar. Cele mai bogate surse în ioni Ca^{2+} sint: laptele, brinza și gălbenușul de ou, dintre alimentele de origine animală, precum și fasolea, linte, varza, conopida, sparanghelul, frunzele de nap, nucile și smochinele, dintre alimentele de origine vegetală.

Nevoia zilnică în calciu este de 1—1,4 g pentru copii, de 0,8 g pentru femei și bărbați și de 1,5—2 g pentru femei în perioada sarcinii și a alăptării.

Tabela 42 cuprinde repartizarea calciului în lichidele și țesuturile corpului omenesc.

Datorită hipofuncției glandelor paratiroide se manifestă *hipocalcemia* (micșorarea concentrației calciului din sînge), caracteristică în rahitism, osteomalacie, hipovitaminoză *D*, tetanie etc. Împotriva hipocalcemiei se administrează pe cale bucală *clorocalcin* ($CaCl_2$) sub formă de tablete sau granule.

Pe cale parenterală se poate da *gluconat de calciu*, administrat de regulă intramuscular.

În cazul hiperfuncției glandelor paratiroide și cînd se consumă un exces de vitamine *D* se manifestă *hipercalcemia* (creșterea concentrației

Tabela 42

Repartizarea calciului în lichidele și țesuturile corpului omenesc

Lichid sau țesut	mg/100 cm ³ sau în 100 g
Plasma sanguină	5 m Eq/l (9—11 mg%)
Lichid cefalorahidian	2 m Eq/l (4,5—5 mg %)
Țesut muscular	70
Țesut nervos	15

calciului din sînge), în care surplusul de calciu se depune sub formă de săruri insolubile fie pe pereții vasculari care devin astfel friabili, fie în unele organe sub formă de *calculi renali, salivari, nazali* (rinolite) etc.

În *hipoparatiroidism* și *hipoproteinemie* valorile scăzute ale calciului sînt cuprinse între 8 și 4 mg%, iar în *hiperplazia glandei paratiroide* (osteita fibrochistică) valorile crescute ale calciului sînt cuprinse între 12 și 20 mg%. În *hiperproteinemia* de care este însoțit mielomul multiplu creșterile calciului sînt mai mici decît cele precedente.

Hormonul hipocalcemiant cu structură polipeptidică numit *calci-tonină*, secretat de tiroidă, și parathormonul hipercalcemiant, secretat de paratiroide, sînt antagoniști și reglează laolaltă metabolismul calciului. Calcitonina pe de o parte favorizează depunerea calciului în oase și dinți, micșorîndu-se calcemia, iar parathormonul pe de altă parte favorizează *osteoliza*, adică îndepărtează calciul din oase și dinți prin intermediul *osteoclastelor*, mărindu-se calcemia. Altfel spus sub acțiunea celor doi hormoni antagoniști se stabilește un echilibru dinamic între cantitatea de calciu care se depune din sînge în țesutul osos și cea care se deplasează viceversa.

Ionii Ca^{2+} , luînd parte și la *osteogeneză* (formarea țesutului osos), îndeplinesc și un rol plastic.

Ionii Ca^{2+} reprezintă unii dintre factorii principali în coagularea sîngelui, intervenînd în formarea *tromboplastinei active* și accelerînd acțiunea *trombinei* asupra *fibrinogenului*. Acești ioni au un rol însemnat în precipitarea cazeinei, în activitatea tripsinogenului și a amilazei (ptialinei). În sistemul neurovegetativ ionii Ca^{2+} sînt antagoniști ai ionilor K^+ , iar în reglarea metabolismului apei sînt antagoniști ai ionilor Na^+ .

Calciul este asimilat mai ales în partea superioară a intestinului subțire. Asimilația acestui bioelement se datorește mai multor factori ca, de exemplu, pH-ul intestinal, raportul Ca/P, vitaminele *D*, acidul citric, bila (fierea), proteinele și acizii grași-liberi. Astfel, cu cît pH-ul intestinal este mai ridicat, cu atît sărurile de calciu sînt mai puțin solubile. De aceea, pentru coborîrea pH-ului se recurge la o floră bacteriană *acidofilă*, sărurile de calciu se dizolvă și calciul este asimilat. Valoarea raportului Ca/P trebuie să fie de 1,3—1,5. Cînd valoarea acestui raport este mai mare, se formează $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ și asimilația calciului se face mult mai greu. Vitaminele *D* favorizează asimilația calciului, explicîndu-se astfel utilizarea lor în tratamentul rahitismului. Datorită acidului citric calciul este asimilat sub formă de combinații complexe, iar bila, secretată de ficat, dizolvă prin emulsionare sărurile de calciu.

În cazul unui regim alimentar sărac în proteine organismul asimilează cel mult 5% din calciul alimentar datorită *mezoinozitoltrifosfatului* din cereale care formează cu ionii Ca^{2+} o sare dublă, numită *fitină*, care este insolubilă în apă; același efect îl au și oxalații alimentari din unele plante (mai ales din spanac).

Cînd însă regimul alimentar este bogat în proteine, organismul asimilează o cantitate de calciu de trei ori mai mare decît cea precedentă.

În urma unei absorbții anormale a grăsimilor se acumulează în intestin acizi liberi care formează cu ionii Ca^{2+} săpunuri insolubile.

Cea mai mare cantitate (70—90%) din calciul alimentar este eliminată din organism sub formă de săruri insolubile pe cale rectală, iar restul pe cale renală sub formă de săruri solubile.

Deși plumbul și compușii lui sînt toxici, intoxicația respectivă fiind cunoscută sub numele de *saturnism* (plumbism), la persoanele tinere acest metal se află sub formă de ioni în sînge în cantități foarte reduse (în jur de $25 \mu\text{g}/100 \text{ cm}^3$), eliminîndu-se din organism între 30 și $40 \mu\text{g}$ în urina recoltată din 24 de ore. La persoanele mai în vîrstă deși cantitățile de plumb depistate sînt ceva mai mari decît cele amintite mai sus, dar de același ordin de mărime (μg), nu se constată totuși fenomene de intoxicație. Aceste fenomene se datoresc unor cantități mult mai mari de plumb.

Intoxicația cu plumb ca atare sau cu compuși ai acestuia ca, de exemplu, cu *tetraetilplumb* $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, care se adaugă în benzină ca *antidetona-*nant, are loc pe cale respiratorie, digestivă și uneori chiar cutanată. Plumbul fragilizează membrana eritrocitelor, este toxic pentru celelalte celule, inhibînd enzimele de oxido-reducere (oxidaze și reductaze) și atacînd rinichii și fibrele musculare netede ale vaselor sanguine.

Intoxicația acută este realizată de obicei de *acetatul bazic de plumb* $\text{CH}_3-\text{COOPb}(\text{OH})$ care produce arsuri bucale, esofagiene și stomacale, vărsături, colici abdominale cu diaree sanguinolentă, urmate de constipație rebelă. Toxicul intrat în circulația generală atacă rinichii, producînd *nefrita saturnină*, cu oligurie, *albuminurie*, *cilindrurie* (acumulare anormală de cilindri în sedimentul urinar) și *hiperazotemie* (acumulare anormală de compuși azotați neproteici în sînge). Este atacat, de asemenea, sistemul nervos central (cefalee, astenie, convulsii), apoi cordul și, în sfîrșit, cel intoxicat moare prin comă în cîteva zile. În caz de supraviețuire intoxicatul rămîne cu o *anemie hemolitică*, *hematurie*, crampe musculare și dureri articulare.

Pentru prevenirea saturnismului, plumbul și compușii lui trebuie evitați cu toată strictețea, folosindu-se exclusiv vopsele fără plumb, ciment și chituri fără acest metal pentru lipirea conductelor ș.a.m.d.

Tratamentul curativ al intoxicațiilor cu plumb se face prin spălături stomacale cu o soluție 5% de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ care să precipite ioni Pb^{2+} sub formă de PbSO_4 și ioni Pb^{4+} ca $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$. Ca antidot al plumbului se utilizează clorură de calciu, gluconat de calciu, iodură de potasiu, carbonat acid de sodiu, citrat de sodiu, acid ascorbic și apă albuminoasă.

13.1.9. ROLUL CUPRULUI ÎN ORGANISM

Cuprul intră în alcătuirea unor *cuproproteine* ca, de exemplu, *oxidaza acidului ascorbic*, *catalaza*, *lucaza*, *fenolaza* și *uricaza*. De curînd au fost descrise și unele cuproproteine avînd rol catalitic în sistemul terminal al lanțului respirator care determină transferul de electroni de la flavin-enzime la dioxigen. Cuproproteinele amintite mai sus conțin $550 \mu\text{g}$ de cupru pentru fiecare proteină enzimatică.

Cuprul se află, de asemenea, în singele omului adult ($116 \pm 14 \mu\text{g}/100 \text{ cm}^3$) și în cel al gravidelor ($269 \pm 49 \mu\text{g}/100 \text{ cm}^3$), intervenind ca și fierul în biosinteza hemoglobinei.

Eritrocupreina este o cuproproteină din eritrocite, iar *ceruloplasmina* o cuproproteină din plasma sanguină.

Eritrocupreina este aproape incoloră și conține 2 atomi de cupru pentru fiecare moleculă a cărei masă este de 33 000 de unități carbon. În fiecare miligram de eritrocupreină există 3,2 μ g de cupru, aproape toată cantitatea de cupru eritrocitar este cel conținut în eritrocupreină.

Ceruloplasmina conține 8 atomi de cupru pentru fiecare moleculă a cărei masă este de 151 000 de unități carbon. În 100 cm³ de plasmă sanguină există în jur de 30 mg de ceruloplasmină. Maximum de absorbție al ceruloplasminei este la 610 nm. După Holmberg și Laurel ceruloplasmina are *in vitro* o comportare analoagă polifenoloxidazei, în timp ce *in vivo* este puțin probabil să manifeste proprietăți enzimatice.

Din creierul omenesc a fost izolată și cuproproteina numită *cerebrocupreină*. Spre deosebire de cuproproteinele amintite mai sus cuprul din cerebrocupreină reacționează direct cu *dietilditiocarbamat* care este folosit la dozarea colorimetrică a cuprului.

Din singele unor nevertebrate a fost izolată o cuproproteină numită *hemocianină* care acționează ca purtător al dioxidului ca și hemoglobina.

În corpul unui om adult există în jur de 100–150 mg de cupru, din care în jur de 64 mg se află în țesutul muscular, 23 mg în oase și 18 mg în ficat. Ficatul unui foetus conține o cantitate de cupru de 5–10 ori mai mare decât ficatul unui om adult, adică 90–180 mg.

Ionii Cu^{2+} intervin în procesele de oxido-reducere celulară, în metabolismul glucidic, favorizând rolul insulinei și inhibind pe cel al adrenalinei. Mărește rezistența organismului la infecții, accelerează ovulația și îndeplinesc un rol de seamă în hematopoieză. De aceea cînd ionii Cu^{2+} lipsesc din alimentația animalelor, acestea slăbesc, îmbolnăvindu-se de *anemie microcitică*, deoarece transportul fierului de la țesuturi spre plasma sanguină se reduce, producîndu-se *hiposideremie* (micșorarea concentrației fierului din sînge). Prin urmare, ionii Cu^{2+} îndeplinesc un rol important în asimilația gastro-intestinală a fierului. Prin urmare, între metabolismul cuprului și cel al fierului există o corelație strînsă.

Anumite perturbări în metabolismul cuprului se întîlnesc și în boala Wilson, numită și *degenerescența hepato-lenticulară*. În ficatul și nucleii lenticulari din creierul celor suferinzi de această boală cantitățile de cupru sînt foarte crescute. Excesive sînt, de asemenea, și cantitățile de cupru eliminate de bolnavii respectivi pe cale renală (hipercupremie), în timp ce plasma sanguină conține cantități mici de cupru și de ceruloplasmină. La acești bolnavi se manifestă *aminoacidurie generală* și *glicozurie*. Prin acumularea excesivă a cuprului în ficat acest organ se îmbolnăvește de *ciroză* (gr. *kirhos*, galben).

Dacă celor suferinzi de boala Wilson li se administrează cupru, boala nu se ameliorează. Acest fapt ar pune cauza bolii Wilson pe seama fie a incapacității organismului de a sintetiza ceruloplasmină în cantitate suficientă, fie a imposibilității organismului de a fixa cuprul la globină sau cauza bolii se datorește în același timp ambilor factori.

Se consideră că unul dintre factorii care contribuie la apariția bolii Wilson este reprezentat de eliminarea cuprului pe cale rectală.

Aportul zilnic în cupru pentru adult este de 2,5 mg. Sugarii și copiii au nevoie de 0,05 mg de cupru/kilocorp.

Carența zincului la unele animale de laborator (șoareci, șobolani) le întârzie creșterea și dezvoltarea blăni acestora. Zincul intră în alcătuirea carboxipeptidazei pancreatice, a anhidrazei carbonice și a alcool-dehidrogenazei din *Saccharomyces cerevisiae*. Aceste enzime conțin un atom de zinc/molecula de proteină enzimatică. Hormonul hipoglicemiant numit *insulină*, secretat de celulele β ale insulelor pancreatice *Langerhans*, conține, de asemenea, zinc. S-a constatat că la bolnavii de diabet zaharat pancreasul conține numai în jur de jumătate din cantitatea de zinc pe care o conține pancreasul oamenilor sănătoși.

Leucocitele oamenilor normali conțin $3,2 \pm 1,3 \cdot 10^{-10} \mu\text{g}$ de zinc/ 10^6 celule. Conținutul în zinc al leucocitelor la bolnavii de leucemie este redus cu 10%. Prin ameliorarea temporară a leucemiei conținutul în zinc al leucocitelor revine la valoarea sa normală. La cei suferinzi de ciroza *Lalanne* (ciroza atrofică) concentrația medie în zinc a serului sanguin este mai mică ($66 \pm 19 \mu\text{g}/100 \text{ cm}^3$) față de cea a serului normal ($200 \pm 19 \mu\text{g}/100 \text{ cm}^3$), iar cantitatea zincului eliminată pe cale renală este mai mare la cirofici decît la oamenii sănătoși. Carența zincului la om favorizează apariția și dezvoltarea tuberculozei, iar excesul de zinc activează fenomenele de fecunditate (R. Vlădescu) și declanșarea bolii canceroase.

13.1.11. TOXICITATEA MERCURULUI

Intoxicația cu mercur se numește *hidrargirism*. Compușii mercurului sînt considerați printre cele mai puternice otrăvuri minerale. Deoarece vaporii de mercur sînt foarte toxici, trebuie luate toate măsurile de protecție a muncii pentru ca cei care lucrează în mediu toxic să nu vină în contact cu astfel de vapori.

Compușii mercurului introduși în organism pe cale bucală au o acțiune corosivă mai întîi locală (analogă celei produse, de exemplu, de AgNO_3), urmată apoi de acțiune toxică generală. Acțiunea corosivă se extinde ulterior asupra intestinului și rinichilor. Din cauza excreției mercurului prin glandele salivare se produce și inflamația mucoasei bucale. Acțiunea toxică generală se exercită în primul rînd asupra cordului.

Compușii mercurului sînt toxici și pentru microorganisme și, de aceea, se utilizează ca dezinfectanți. Dintre aceștia menționăm în primul rînd *sublimatul corosiv* sau *diclorura mercurică*, HgCl_2 . *Calomelul* sau *diclorura dimercurică*, Hg_2Cl_2 , se utilizează și în prezent ca purgativ slab și vermifug, deoarece fiind insolubil în apă este netoxic. Dintre ceilalți compuși ai mercurului foarte toxici menționăm: *dicianura mercurică*, $\text{Hg}(\text{CN})_2$, și *ozicianura mercurică* $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{HgO}$.

Otrăvurile acute cu mercur ca și cele cu arsen se combat prin injecții cu 2,3-dimercaptopropanol, $\text{HOCH}_2-\text{CH}(\text{SH})-\text{CH}_2\text{SH}$, cunoscut și sub numele de *BAL* (British Anti-Lewisite), deoarece a fost folosit pentru combaterea efectelor toxice ale substanței care se numește *lewisită*¹.

¹ Lewis ita (clorvinildiclorarsina), $\text{ClCH}=\text{CHAsCl}_2$, „roua morții”, lichid incolor cu miros de mușcată, utilizat în scopuri agresive. Are o latență de scurtă durată și exercită o acțiune vezicantă asupra pielii și irităntă asupra căilor respiratorii.

Conținutul în mangan al organismului este în jur de 10 mg. Manganul se află mai ales în ficat, rinichi și sînge (4—20 $\mu\text{g}/100 \text{ cm}^3$).

Intoxicația cu mangan se numește *manganism* și se caracterizează prin tulburări de tip *parkinsonian*: tremurături cu caracter static ale capului și membrelor și *bradikinezie* (gr. *bradys*, încet + gr. *kinesis*, mișcare) adică mișcările voluntare pot fi executate numai în mod lent.

Acest bioelement manifestă *in vitro* însușiri de activator enzimatic. În grupul enzimelor activate de mangan intră: fosfatazele sanguine, hepatice, intestinale, osoase și cele din drojdia de bere, arginaza, cocarboxilaza, colinesteraza și cozimaza.

Acumularea mitocondrială a manganului s-a dovedit prin injectarea intraperitoneală a izotopului radioactiv ^{55}Mn .

13.1.13. ROLUL FIERULUI ÎN ORGANISM

Fierul este un bioelement esențial al organismului, intrînd în alcătuirea unor *porfinoproteine*, ca de exemplu, *hemoglobina*, *mioglobina*, *citocromii*, *catalazele* și *peroxidazele*.

Pentru formarea hemoglobinei este nevoie între altele atît de fier cit și de cupru. Astfel, în cazul adolescenților, al femeilor gravide și al celor care alăptează se nevoie zilnic de 15 mg fier și 2 mg cupru, iar cantitățile necesare zilnic bărbaților și femeilor sînt de 10 mg fier și 2 mg cupru, respectiv 12 mg fier și 2 mg cupru.

Sursele al căror conținut în fier este cel mai bogat sînt: ficatul, inima, rinichii, splina, gălbenușul de ou, peștii, stridiile, nucile, smochinele, curmalele, sparanghelul, spanacul și arpacașul.

Pentru diagnosticarea anemiilor feriprive și a hepatitei se dozează fierul din serul sanguin. Valorile normale sînt 80—150 $\mu\text{g}\%$, valorile scăzute sînt 80—20 $\mu\text{g}\%$, ca în anemiile feriprive, iar valorile crescute sînt 200—300 $\mu\text{g}\%$, ca în hepatită și *hemocromatoză*¹. Deși printr-o alimentație normală se introduce în organism o cantitate de 10—20 mg Fe/zi, organismul absoarbe abia 10% din cantitatea de fier introdusă. Acest fapt a fost confirmat cu ajutorul fierului marcat (^{55}Fe). Sugarii și copiii absorb un procentaj din fierul alimentar mult mai mare decît adulții.

Fierul din alimente se prezintă de regulă în stare de ioni Fe^{3+} , sub formă de Fe_2O_3 sau de compuși organici ferici care, în mediu acid, pun în liberare ioni Fe^{3+} sau fier slab legat de compuși organici. Reducerea ionilor Fe^{3+} la Fe^{2+} se datorește unor substanțe reducătoare din alimente, ca de exemplu cisteina și vitamina C.

Fierul sub formă de Fe^{2+} este mai solubil și deci absorbit mai ușor. Pe cale experimentală (gastrectomie) s-a dovedit că absorbția fierului este gastrică și duodenală. Astfel de absorbție crește de 2—10 ori în ane-

¹ *Hemocromatoza* (gr. *haima*, sînge + gr. *chroma*, culoare + *oză*) este o *sideroză* constituțională (diabet bronzat) sau dobîndită (în ciroze hepatice, anemii hemolitice etc.). Hemocromatoza este însoțită de o pigmentare bronzată a pielii care se datorește probabil efectului toxic al fierului nelegat în țesuturi.

miile feriprive. *Mezoinozitoltrifosfatul* din cereale, oxalații și fosfații diminuează absorbția fierului.

Ionii Fe^{2+} , ajunși în celulele mucoasei intestinale, se combină cu proteina numită *apoferitină*, dînd *feritina* care conține 25% fier. Fierul din feritină este redus la ioni Fe^{2+} care, pătrunzînd în plasma sanguină, se combină în prezența dioxidului de carbon cu o β -globulină, formîndu-se combinația complexă numită *transferină* sau *siderofilină*.

Feritina există atît în intestin cît și în ficat (în jur de 700 mg), splină și măduva osoasă.

La introducerea pe cale parenterală a unor cantități de fier care să depășească posibilitățile organismului de a-l păstra sub formă de feritină, fierul este acumulat în ficat sub forma unui oxid de fier în stare coloidală asociat cu o proteină, numit *hemosiderină* al cărui conținut în fier ajunge pînă la 35%.

13.1.14. ROLUL COBALTULUI ÎN ORGANISM

Acest bioelement se află în cantități mici (3,7 — 16,6 $\mu\text{g}/100\text{ g}$ țesut) în corpul omenesc, intrînd în alcătuirea ciancobalaminei (vitamina B_{12}) și intervenind în unele sisteme enzimatice. Cobaltul stimulează *eritropoieza* (funcția de producere a eritrocitelor). Izotopii radioactivi ai cobaltului (de exemplu, ^{60}Co), emițători de raze γ se utilizează în terapia bolii canceroase.

14

NOŢIUNI FUNDAMENTALE DE CHIMIE ORGANICĂ

Denumirea de chimie organică a apărut prima dată în 1808 în tratatul chimistului suedez J. J. Berzelius.

Chimiştii de la începutul secolului trecut, în frunte cu Berzelius, erau adepţii ipotezei idealiste numită *vitalism*, potrivit căreia substanţele organice erau sintetizate numai *in vivo*, sub influenţa unei forţe supra-naturale pe care au numit-o „vis vitalis” (forţă vitală), spre deosebire de substanţele anorganice sintetizate *in vitro*.

Fr. Wöhler, sintetizând din substanţe anorganice *acidul oxalic* în 1824 şi *ureea* în 1828, a făcut prima breşă în ipoteza vitalismului. La infirmarea vitalismului au contribuit şi alţi chimişti care au sintetizat ulterior şi alte substanţe organice, ca de exemplu, *anilina* (N. N. Zinin 1842), *acidul acetic* (H. Kolbe, 1845), *acetilena* (M. Berthelot, 1862), *iodura de metilen*, *trioximetilenul*, *urotropina* şi *trimetilmetanolul*, sintetizate de A. M. Butlerov, unele *purine* (acidul uric, xantina, cafeina, teobromina etc.) sintetizate de E. Fischer ş.a.m.d.

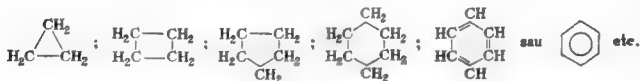
A. S. Cooper a introdus în 1858 în chimie linia de valenţă, A. M. Butlerov a elaborat în 1861 teoria structurii chimice, iar A. Le Bel şi J. H. van't Hoff au creat în 1874 în mod independent teoria tetraedrică a atomului de carbon care stă la baza stereo-chimiei. Ulterior au fost sintetizate numeroase substanţe organice ca, de exemplu, *cauciucuri sintetice*, *fibre şi fire sintetice*, *pesticide*, *erbicide*, *raticide*, *îngrăşăminte chimice*, *mase plastice*, *produse medico-framaceutice* etc. În ultima perioadă s-au realizat progrese uimitoare în domeniul sintezei celor mai complexe substanţe naturale (alcaloizi, vitamine, hormoni, acizi nucleici virali, clorofilă, hemoglobină, antibiotice etc.).

O definiţie a obiectului chimiei organice, mai apropiată de realitate, a fost cea dată de K. Schorlemmer în 1889: *chimia organică este chimia hidrocarburilor şi a derivaţilor lor*.

În prezent prin substanţă organică se înţelege orice compus al carbonului, exceptându-se compuşii săi minerali (CO , CO_2 , C_3O_2 , H_2CO_3 şi

sărurile sale numite carbonați, M_2CO_3 , $(CN)_2$, CS_2 , COS și acetilurile sau carburile).

Elementele care intră în alcătuirea compușilor organici se numesc *organogene* și dintre acestea C, H, O, N, F, Cl, Br, I, S și P sînt cele mai însemnate. Cu toate că numărul principalelor elemente organogene nu trece de zece, numărul compușilor organici este în jur de 2 400 000, fiind de aproape patru ori mai mare decît cel al compușilor anorganici. Existența unui număr atît de mare de compuși organici se datorește faptului că elementele organogene se combină între ele în cele mai variate moduri. De exemplu, atomii de C se unesc între ei prin legături covalente, formînd *lanțuri* (catene) *deschise*: CH_3-CH_3 , $CH_3-CH_2-CH_3$, $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ etc. sau *închise* (cicluri)



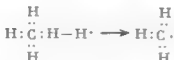
Se numește *carbon primar* atomul de C legat de alt atom de C : CH_3-CH_3 , *carbon secundar* cel legat de 2 atomi de C : $CH_3-CH_2-CH_3$, *carbon terțiar* cel legat de 3 atomi de C : $CH_3-CH-CH_3$ și *carbon cuater-*



nar cel legat de 4 atomi de carbon CH_3-C-CH_3 .



Dacă din molecula metanului, de exemplu, un atom de H se desprinde, rămîne *radicalul metil*, $\cdot CH_3$, adică restul hidrocarburii



Punctul din formula radicalului metil reprezintă electronul necuplat, rămas liber după desprinderea atomului de H din molecula CH_4 . Prin generalizare, din molecula unui *alcan* C_nH_{2n+2} rezultă radicalul *alchil* : $C_nH_{2n+2}-H \rightarrow \cdot C_nH_{2n+1}$.

Orice radical este neutru din punct de vedere electrostatic, deosebindu-se de ioni care sînt electropozitivi (cationi) sau electronegativi (anioni). Avînd un orbital incomplet ocupat de electroni, radicalul unei hidrocarburi este reactiv. Radicalii, în general, sînt de două feluri : *foarte reactivi*, cu o viață foarte scurtă, și *mai puțin reactivi*, cu o viață foarte lungă. În primul grup intră metilul ($\cdot CH_3$), etilul ($\cdot C_2H_5$) și fenilul ($\cdot C_6H_5$), iar în ultimul grup trifenilmetilul ($\cdot C(C_6H_5)_3$). Datorită reactivității chimice, din 2 radicali metil rezultă etan ($2 \cdot CH_3 \rightarrow CH_3-CH_3$), din 2 radicali etil rezultă butan ($2 \cdot C_2H_5 \rightarrow C_4H_{10}$) și din 2 radicali fenil rezultă difenil ($2 \cdot C_6H_5 \rightarrow C_6H_5-C_6H_5$).

O *funcțiune organică*, RX , derivă *formal* dintr-o hidrocarbură în care unul sau mai mulți atomi sînt înlocuiți prin atomi sau grupe de atomi,

diferiți de atomii de C și H. În formula RX a unei funcțiuni organice R reprezintă *radicalul hidrocarburi*, iar X este *grupa funcțională*. Reactivitatea chimică a radicalelor fiind mai mică decât cea a grupelor funcționale, proprietățile chimice ale funcțiunilor organice se datoresc mai ales grupelor funcționale.

În orice funcțiune organică între radical și grupa funcțională există o anumită interacțiune. De exemplu, în metanol CH_3OH grupa funcțională hidroxil este legată de radicalul metil și în fenol C_6H_5OH de radicalul fenil. Funcțiunile organice, alcoolii și fenolii, deși au aceeași grupă funcțională, manifestă totuși proprietăți diferite, deoarece conțin radicali diferiți. Astfel, alcoolii, ROH , avind un caracter slab acid, aproape neutru, reacționează cu metalele alcaline (M^I), formându-se *alcoizi* și dihidrogen :



în timp ce fenolii, $ArOH$, avind un caracter acid, sint neutralizați de hidroxizii alcalini M^IOH , obținându-se *fenoxizi* și apă :



Caracterul acid al fenolilor se datorește influenței exercitate de ciclul aromatic asupra atomilor de H din grupele funcționale HO , din care se desprind sub formă de ioni pozitivi care, la rîndul lor, formează cu ionii hidroxil molecule de apă.

Grupele funcționale întîlnite cel mai des în chimia organică sint : *hidroxilul* ($HO-$), *sulfhidrilul* ($HS-$), *nitroilul* ($-NO_2$), *nitrozilul* ($-NO$), *amino* ($-NH_2$), *amido* ($-CONH_2$), *cianul* ($-CN$), *carbonilul* ($>CO$), *carboxilul* ($-COOH$), *grupa sulfonică* ($-SO_3H$) etc.

Formulele alcanilor CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_5H_{12} , C_6H_{14} etc. fac parte din șirul C_nH_{2n+2} , formulele alchenelor : C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 , C_5H_{10} , C_6H_{12} etc. din șirul C_nH_{2n} și formulele alchinelor : C_2H_2 , C_3H_4 , C_4H_6 ; C_5H_8 , C_6H_{10} etc. din șirul C_nH_{2n-2} . Aceste șiruri se numesc *serii omoloage* și se aseamănă formal cu o progresie aritmetică în care rația este CH_2 .

Înlocuindu-se, de exemplu, în seria omoloagă C_nH_{2n+2} un atom de H printr-un hidroxil, rezultă o nouă serie omoloagă :



Tabela 43 reprezintă interdependența principalelor funcțiuni organice.

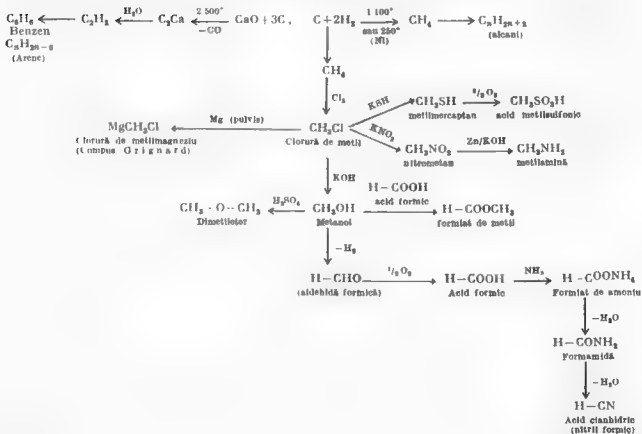
Compusul organic în care există grupe funcționale identice se numește substanță cu funcțiuni multiple. Astfel, *etandiolul* (α -glicolul), $HOH_2C - CH_2OH$, și *acidul oxalic*, $HOOC - COOH$, care conțin de două ori *grupa funcțională hidroxil* și respectiv *carboxil* sint exemple de substanțe organice cu funcțiuni multiple.

Compusul organic în care se află grupe funcționale diferite se numește substanță cu funcțiuni mixte. Etanolamina (colamina), $HOH_2C - CH_2NH_2$ și *acidul α -amino- β -hidroxipropionic* (serina), $HOH_2C - CH - COOH$, sint



exemple de substanțe cu funcțiuni mixte.

Interdependența principalelor funcțiuni organice



Substanțele cu aceeași formulă moleculară dar cu formule structurale diferite și deci cu proprietăți diferite se numesc *izomere* (gr. *isomeris*, compus din aceleași părți).

Izomeria este de mai multe feluri: de *lanț* (catenă), de *poziție*, de *funcțiune* și *stereoizomerie* (gr. *stereos*, spațiu).

Izomerie de catenă. Această izomerie începe la alcani, de exemplu, de la butan. Formulei moleculare C_4H_{10} îi corespund *butanul normal*, $CH_3-(CH_2)_2-CH_3$ și *izobutanul*, $CH_3-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH}-CH_3$, care au formule struc-

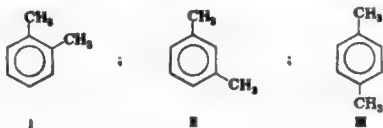
turale și proprietăți diferite.

Cu cât numărul atomilor de carbon (implicit și al atomilor de hidrogen) este mai mare, cu atât numărul izomerilor de catenă este mai mare conform exemplelor următoare:

Numărul atomilor de carbon	
din moleculă :	4, 5, 6, 7, ... 10, ... 13, 14, ...
Numărul izomerilor de catenă :	2, 3, 5, 9, ... 75, ... 802, 1858, ...

Izomerie de poziție. Izomerii de poziție se deosebesc între ei prin poziția diferită a unei grupe funcționale. Astfel, formulei moleculare C_4H_9OH , de exemplu, îi corespund 4 alcooli butilici: *alcoolul butilic primar*, $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH$, *alcoolul butilic secundar*, $CH_3-CH_2-CHOH-CH_3$, *alcoolul izobutilic*, $(CH_3)_2CH-CH_2OH$, și *alcoolul izobutilic terțiar*, $(CH_3)_3C-OH$.

Izomerii *orto*, *meta* și *para* ai derivaților disubstituiți ai benzenului sînt izomeri de poziție. Astfel, izomerii *orto* (I), *meta* (II) și *para* (III) ai *dimetilbenzenului* (xilenului) se numesc: *ortodimetilbenzen* (ortoxilen), *metadimetilbenzen* (metaxilen), *paradimetilbenzen* (paraxilen), fiind izomeri de poziție ai dimetilbenzenului $C_6H_4(CH_3)_2$:



Izomerie de funcțiune. Formulei brute CH_2O și formulei moleculare $C_2H_4O_2$ sau $C_2(H_2O)_2$ le corespund substanțele cu structuri și proprietăți diferite: *aldehida glicolică*, HOH_2C-CHO , și *acidul acetic*, CH_3-COOH . Aceste substanțe se numesc *izomeri de funcțiune*, deoarece se deosebesc prin grupele lor funcționale.

În mod similar formulei moleculare C_3H_6O îi corespund următorii izomeri de funcțiune: *alcoolul alilic*, $CH_2=CH-CH_2OH$, *propanalul*, CH_3-CH_2-CHO , și *acetona*, $CH_3-CO-CH_3$.

Stereoizomerie. Orientarea covalențelor atomului de carbon depinde de felul hibridizării. Astfel, în cazul unei hibridizări tetragonale ca, la metan, de exemplu, atomul de carbon se află în centrul unui tetraedru regulat, iar cei patru orbitali hibridizați sp^3 sînt îndreptați spre vîrfurile

acestua, făcând între ei unghiuri de $109^{\circ}28'$. De aceea legăturile σ , formate de acești orbitali hibridizați, au o simetrie de rotație perfectă.

În cazul unei hibridizări trigonale ca la etilenă, de exemplu, atît atomii de carbon cît și cele cinci legături σ din molecula hidrocarburii respective sînt în același plan, unghiurile dintre legăturile σ fiind de 120° .

În funcție de orientarea în spațiu a covalențelor din molecula unei substanțe organice se poate vorbi despre *stereoizomerie* numită și *izomerie sterică*. Există trei tipuri principale de stereoizomerie: *izomerie optică*, *izomerie geometrică* (*cis-trans*) și *izomerie de rotație*.

Izomerie optică. În 1815 J. B. Biot a observat că unele substanțe, numite *optice active*, rotesc planul luminii polarizate la trecerea acesteia prin substanțele respective. Substanțele care rotesc acest plan spre dreapta se numesc *dextrogire*, denumirile lor fiind precedate de semnul (+), iar cele care-l rotesc în sens invers se numesc *levogire*, denumirile lor fiind precedate de semnul (-).

S-a constatat că și unele substanțe anorganice ca, de exemplu, SiO_2 , HgS , ZnSO_4 etc. rotesc planul luminii polarizate la trecerea ei prin cristalele acestora. După topirea sau dizolvarea cristalelor respective nu se mai constată nici un fel de activitate optică nici în topitură și nici în soluție. Prin urmare, activitatea optică a substanțelor anorganice menționate se datorește exclusiv structurii lor cristaline, adică așezării ionilor, atomilor sau moleculelor în nodurile reticulare.

Substanțe organice ca, de exemplu, *acidul lactic*, $\text{CH}_3\text{—C}^*\text{HOH—COOH}$, și *acidul tartric*, $\text{HOOC—C}^*\text{HOH—C}^*\text{HOH—COOH}$, rotesc planul luminii polarizate în orice stare de agregare s-ar prezenta și chiar în soluție. Activitatea optică a acestor hidroxiacizi se datorește, așadar, structurii lor chimice, adică așezării atomilor în molecule.

Activitatea optică a acidului tartric a fost observată pentru prima oară de L. Pasteur (1848), iar A. Le Bel și J. H. van't Hoff au ajuns (1874), în mod independent unul de altul, la concluzia că activitatea optică a substanțelor organice este determinată de cel puțin un atom de carbon asimetric. Prin astfel de atom se înțelege un atom de carbon legat prin covalențe de 4 atomi diferiți, respectiv de 4 radicali diferiți. De exemplu, în molecula acidului lactic atomul însemnat cu

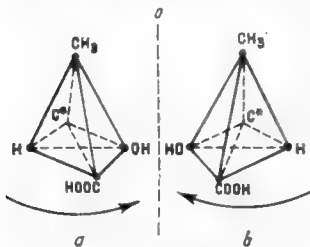


Fig. 140. Antipozi optici ai acidului lactic :
a - acidul lactic dextrogir (+); b - acidul lactic levogir (-).
o - oglindă plană.

asterisc este asimetric. Acest atom se află în centrul unui tetraedru regulat (fig. 140), în vîrfurile căruia există atomul de hidrogen, radicalul metil, grupa funcțională hidroxil și grupa funcțională carboxil.

Izomerii optici activi se numesc *antipozi optici*, *enantiomeri* sau *forme enantiomorfe*, deoarece fiecare dintre izomerii respectivi este imaginea

virtuală a celui alt într-o oglindă plană. Din această cauză amestecul echimolecular al celor doi enantiomeri este *optic inactiv prin compensație intermoleculară* și se numește *amestec racemic*.

Antipozii optici pot fi izolați din amestecul lor racemic prin diferite reacții de *precipitare selectivă*, prin *cristalizare fracționată*, prin *distrușgerea unuia dintre antipozii cu ajutorul unui microorganism* etc.

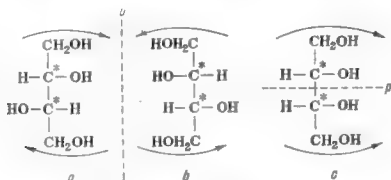


Fig. 141 Eritritoli :

a - (+) eritritol; *b* - (-) eritritol; *a* + *b* - eritritol racemic (optic inactiv prin compensație intermoleculară); *c* - mezoeritritol (optic inactiv prin compensație intramoleculară); *o* - oglindă plană; *p* - plan de simetrie.

Izomerie optică prezintă și *butantetrolul* (eritritolul), $\text{HOH}_2\text{C}-\text{C}^*\text{HOH}-\text{C}^*\text{HOH}-\text{CH}_2\text{OH}$, *antipozii* săi optici și *mezoeritritolul* fiind reprezentați în figura 141.

Enantiomerul *a* este antipodul optic dextrogir și imaginea sa virtuală *b* în oglinda plană antipodul optic levogir. Amestecul echimolecular al celor două forme enantiomorfice, *a* + *b*, reprezintă eritritolul racemic, optic inactiv prin compensație intermoleculară.

Mezoeritritolul, *c*, este *optic inactiv prin compensație intramoleculară*, deoarece în timp ce jumătatea de sus a moleculei rotește planul luminii polarizate spre dreapta, cealaltă jumătate îl rotește în sens invers de același număr de grade. Ambele jumătăți ale moleculei sint simetrice în raport cu planul de simetrie *p*. Altfel spus mezoeritritolul deși are 2 atomi de carbon asimetrici, nu este optic activ, deoarece în molecula acestuia există un plan de simetrie. Prin urmare, *criteriul esențial, definitoriu, pentru activitatea optică a unei substanțe organice este asimetria moleculară a acesteia și nicidecum prezența atomilor de carbon asimetrici*. În sprijinul acestui fapt pledează existența antipozilor optici ai *propanedienei* (alenei) : *antipodul optic dextrogir* și *antipodul optic levogir*, adică imaginea sa virtuală într-o oglindă plană (*o*) :

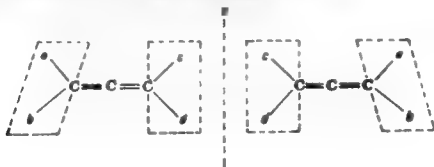


Figura 142 reprezintă formulele de configurație ale antipozilor optici ai alenei care conține patru substituenți (a, b, c și d).

S-a constatat că și alena care conține 2 substituenți (a și b) prezintă izomerie optică. Figura 143 reprezintă antipozii optici ai alenei care conține 2 substituenți.

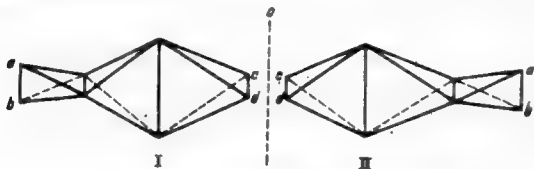


Fig. 142. Antipozii optici ai alenei cu 4 substituenți (a,b,c,d)

I - antipod dextrogir; II - antipod levogir; o - oglindă plană

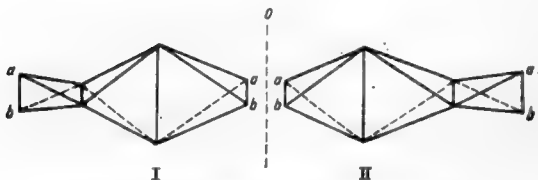
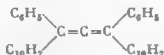


Fig. 143. Antipozii optici ai alenei cu 2 substituenți (a,b):

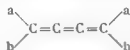
I - antipod dextrogir; II - antipod levogir; o - oglindă plană.

Prima alenă substituită din acest ultim grup este *difenil-dinaftil-alena* (W. H. Mills, 1936):



Polienele superioare, analoage alenei, numite *cumulene* cu număr *par* de legături duble, prezintă, de asemenea, izomerie optică, deoarece substituenții marginali se află în planuri perpendiculare unul pe altul. Figura 144 reprezintă antipozii optici ai unei cumulene cu 4 legături duble.

Cumulenele cu număr *impar* de legături duble nu manifestă izomerie optică, deoarece substituenții lor marginali sînt coplanari:



Cumulenele cu număr *impar* de legături duble prezintă însă *izomerie geometrică* (*cis-trans*), despre care se va vorbi mai departe.

Dacă ambele legături duble din molecula alenei sint înlocuite prin cicluri, rezultă compușii numiți *spirani*, în care planurile celor două cicluri sint perpendiculare unul pe altul. *Acidul spiro-heptan-2,6-dicarboxilic* este un exemplu de spiran și antipozii săi optici sint reprezentați în figura 145. Trebuie subliniat faptul că în formulele structurale ale antipozilor optici amintiți, legăturile covalente sint reprezentate prin linii

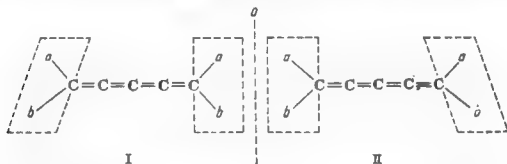


Fig. 144. Antipozii optici ai unei cumulene cu 4 legături duble :

I - izomer dextrogir ; II - izomer levogir ; o - oglindă plană.

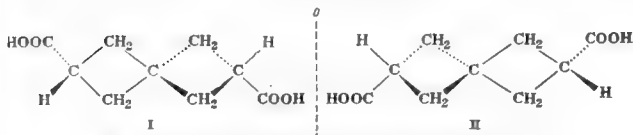


Fig. 145. Antipozii optici ai acidului spiro-heptan-2,6-dicarboxilic :

I - antipod dextrogir ; II - antipod levogir ; o - oglindă plană.

îngroșate (pene), linii simple și linii punctate, după cum sint îndreptate deasupra planului figurii, în planul acesteia și respectiv înapoia planului. Astfel de reprezentări se numesc *formule perspective*.

Izomerie geometrică (cis-trans). Substituenții care aparțin unor atomi de C uniți între ei printr-o legătură simplă, se rotesc în jurul acestei legături ca în figura 146. Substituenții nu se rotesc însă cînd atomii de carbon sint uniți între ei printr-o legătură dublă.

Spre deosebire de legătura simplă, >C-C< , reprezentată stereo-chimic cu ajutorul a două tetraedre care au un vîrf comun, legătura dublă, >C=C< , se reprezintă prin intermediul a două tetraedre care au o muchie comună (fig. 147). Substituenții situați de aceeași parte a legăturii duble (a și c, b și d) se află în poziția *cis* unul față de altul, iar substituenții situați de o parte și de alta a legăturii duble sint în poziția *trans* (a și d, b și c).

Structura alcătuită dintr-o legătură dublă cu 4 substituenți diferiți, $abC = Ccd$, sau cu 2 substituenți diferiți, $abC = Cab$, prezintă 2 izomeri

cis-trans. Deoarece moleculele izomerilor *cis-trans* sînt simetrice, izomerii respectivi nu sînt optic activi. Substituenții a, b, c, d, ca și atomii de C uniți prin legătură dublă, sînt coplanari și unghiul dintre legătura dublă și legătura fiecărui substituent în parte este de $125^{\circ}16'$ (fig. 148).



Fig. 146. Reprezentarea schematică a rotației libere a substituenților a, b, c, în jurul unei legături simple,



Fig. 147. Reprezentarea stereo-chimică a legăturii simple și a celei duble :

I - legătura simplă; II - legătura dublă.

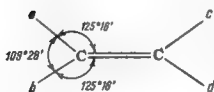
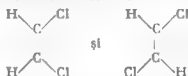


Fig. 148. Unghiul dintre legătura dublă și cea a fiecărui substituent în parte.

Izomerii *cis-trans* au proprietăți fizice și chimice diferite. De exemplu, *cis-dicloretilena* și *trans-dicloretilena* :



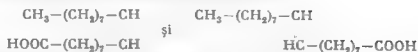
se deosebesc prin constantele lor fizice. Astfel, izomerul *cis* fierbe la $60,2^{\circ}$, îngheață la $-80,3^{\circ}$

și are un moment electric $\mu = 1,86$ D, în timp ce izomerul *trans* fierbe la $48,3^{\circ}$, îngheață la -50° și are un moment electric nul. Distanța dintre atomii de clor în izomerul *cis* este de $0,322$ nm și în izomerul *trans* de $0,427$ nm.

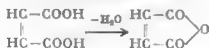
Izomeri *cis-trans* sînt și acizii *maleic* și *fumaric* :



precum și acizii *oleic* și *elaidinic* (elaidic) :



Acidul maleic care este izomerul *cis* trece ușor prin încălzire într-o anhidridă internă, numită *anhidridă maleică* :



spre deosebire de acidul fumaric care, în condiții similare, nu dă anhidridă.

Acidul oleic care este izomerul *cis* și este lichid la temperatura obișnuită, trece cu degajare de căldură în acid elaidinic care este solid.

Moleculele izomerilor *trans* fiind mai simetrice decât cele ale izomerilor *cis*, izomerii *trans* formează rețele cristaline moleculare mai stabile și, de aceea, au puncte de topire mai ridicate și solubilități mai mici decât izomerii *cis*. Izomerii *trans*, având un conținut în energie mai mic decât izomerii *cis*, sunt mai stabili și, de aceea, aceștia din urmă trec de regulă în izomerii *trans* fie prin încălzire, fie în prezența unor catalizatori. În cursul acestei treceri se degajă energie.

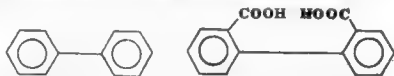
Izomerie de rotație. În acidul 6-clordifenil-2,2'-dicarboxilic :



sau în acidul 6-nitrodifenil-2,2'-dicarboxilic :



un ciclu se rotește incomplet în raport cu celălalt ciclu în jurul legăturii simple dintre ele, datorită volumului mare al substituenților sau repulsiei dintre ei, spre deosebire de difenil și de acidul difenic :



în care ambele cicluri se rotesc complet. Datorită rotației incomplete a unui ciclu în jurul legăturii simple comune moleculele acizilor 6-clordifenil-2,2'-dicarboxilic și 6-nitrodifenil-2,2'-dicarboxilic devin neplane și, de aceea, se prezintă sub forma a doi antipozii optici, ale căror formule structurale sunt reprezentate în figura 149. Astfel de stereoizomerie se numește *izomerie atropică* (gr. *a*, fără + gr. *tropein*, a se roti).

Conform principiului rotației libere, atomii de H din molecula etanului H_3C-CH_3 au diferite poziții în spațiu unui față de alții în cursul unei rotații de 360° . Pe cale experimentală s-a ajuns la concluzia că etanul există în două forme, numite *izomeri de conformație* sau *conformeri*, care nu se pot izola unul de altul, dar care au implicații asupra proprietăților fizice și chimice ale acestui alcan în stare gazoasă. Cei doi conformeri ai etanului, forma *eclipsată* și forma *intercalată*, sînt, de fapt, izomeri de rotație și conformațiile lor sînt reprezentate în figura 150. Cei doi conformeri au energii diferite, conformația intercalată fiind cea mai stabilă.

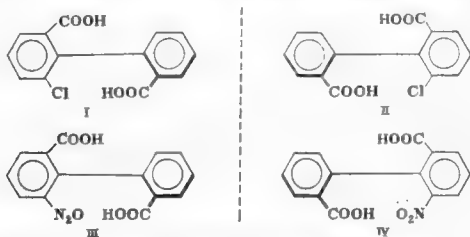


Fig. 149. Antipozii optice ai acidului 6-clordifenil-2,2'-dicarboxilic I și II, precum și ai acidului 6-nitro-difenil-2,2'-dicarboxilic III și IV.

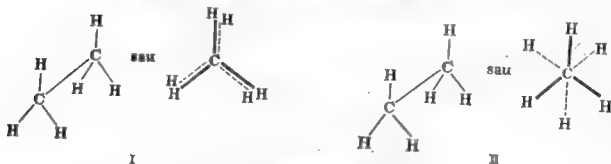


Fig. 150. Conformațiile etanului :

I — Conformație eclipsată (instabilă) și II — Conformație intercalată (stabilă).

Conformerii etanului sînt, prin urmare, izomeri de rotație. Moleculele efectuează în unitatea de timp un număr de rotații cu atît mai mare, cu cît temperatura este mai ridicată. Astfel, în cursul unei rotații complete molecula etanului trece din starea eclipsată în cea intercalată de trei ori, la sfîrșitul rotației ajungînd pentru a treia oară în starea inițială (eclipsată) (fig. 151).

Cantitatea de energie rotatorie, numită și *barieră de energie*, este în funcție de felul și volumul substituenților. Astfel, bariera de energie este de 2,75 kcal/mol la H_3C-CH_3 , de 4,75 kcal/mol la $Cl_3C-SiCl_3$, de 10 kcal/mol la Cl_3C-CCl_3 și este nulă la $Cl_3Si-SiCl_3$, deoarece atomii siliciului fiind mai voluminoși decît atomii clorului, influența acestora din urmă este neglijabilă.

La moleculele de forma XH_2C-CH_2X există două forme eclipsate : *sin-eclipsat* sau *sin-paralel* (I) și *anti-eclipsat* sau *anti-oblic* (II) și două

forme intercalate: *anti*-intercalat sau *anti*-paralel (III) și *sin*-intercalat sau *sin*-oblic (IV) (fig. 152).

Izomerie de rotație prezintă și ciclohexanul, C_6H_{12} , care era considerat în mod greșit o hidrocarbură ciclică plană. Avându-se în vedere valoarea unghiului dintre valențele atomului de carbon tetraedric ($109^{\circ}28'$) și cea a unghiului dintre laturile unui hexagon regulat (120°), la închiderea

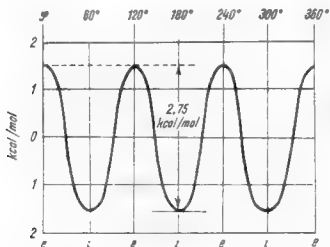


Fig. 151. Reprezentarea grafică a variației energiei potențiale în funcție de unghiul φ de rotație la molecula C_2H_4 :

e – conformație eclipsată; i – conformație intercalată

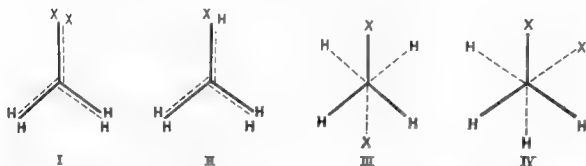


Fig. 152. Reprezentarea formelor eclipsate și a formelor intercalate la compuși de tipul XH_2C-CH_2X :

I – *sin*-eclipsat sau *sin*-paralel; II – *anti*-eclipsat sau *anti*-oblic; III – *anti*-intercalat sau *anti*-paralel, IV – *sin*-intercalat sau *sin*-oblic

unui ciclu hexaatomic ar trebui să existe o deformare, Δ , a unghiului dintre valențe:

$$\Delta = \frac{109^{\circ}28' - 120^{\circ}}{2} = -5^{\circ}16'$$

Chimistul Adolf von Baeyer care elaborase în 1885 teoria tensiunii în cicluri n-a reușit să explice creșterea tensiunii la ciclurile cu mai mult de șase atomi, deoarece avea încă o concepție greșită despre structura ciclohexanului, potrivit căreia atomii acestuia ar fi coplanari.

H. Sachse a subliniat încă din 1894 că neconcordanța dintre teoria tensiunii în cicluri și faptele observate după elaborarea acestei teorii ar fi explicabilă, dacă s-ar admite că ciclohexanul și alți ciclani cu un număr superior de atomi de C au structuri tridimensionale. În acest

caz unghiurile de valență ale atomilor de C n-ar mai fi deviate de la valoarea normală de $109^{\circ}28'$, iar ciclurile respective n-ar mai prezenta tensiuni.

Ciclohexanul se prezintă în două forme izomere: *forma scaun*, I, și *forma baie*, II, în care toți atomii de carbon fac între ei unghiuri de $109^{\circ}28'$, iar inelul ciclohexanic este lipsit de tensiune (fig. 153). Acești

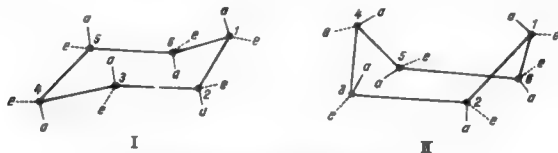


Fig. 153. Conformerii ciclohexanului :

I — forma scaun; II — forma baie; e — legături C—H ecuatoriale; a — legături C—H axiale.

izomeri se deosebesc între ei nu numai prin formă, ci și prin conținutul lor de energie. Astfel, în timp ce în izomerul I toate grupele metilenice sînt în poziție intercalată, în izomerul II numai două dintre grupele metilenice sînt în poziție intercalată, iar celelalte grupe sînt în poziție eclipsată. De aceea forma scaun este mai stabilă decît forma baie.

Spre deosebire de conformerul scaun care este rigid, conformerul baie manifestă o ușoară flexibilitate, numindu-se de aceea „twist form“ (formă răsucită) sau *formă baie flexibilă*.

Stabilitatea formei scaun este mai mare decît cea a formei baie flexibilă cu 5,5 kcal/mol. Forma scaun are nevoie de o energie de activare de 10,5 kcal/mol pentru a trece în forma baie.

Pe cale spectrală (în infraroșu și Raman) și prin metoda difracției electronice O. Haxel a dovedit în 1941 că marea majoritate a moleculelor ciclohexanului se prezintă la temperatura obișnuită în forma scaun. Cu ajutorul analizei conformaționale care se bazează în principal pe stabilirea poziției substituenților, pot fi explicate și prevăzute unele reacții ale conformerilor.

În ciclohexan dintre cele 12 legături C—H, 6 sînt ecuatoriale e, orientate paralel cu planul ce trece printre atomii de carbon ai ciclului, și 6 axiale, a, orientate paralel cu axa A^3 de simetrie ternară (trigonală), adică trei legături C—H sînt îndreptate în sus și trei în jos.

Figura 154 reprezintă reversibilitatea existentă între metilciclohexanul cu metil axial și metilciclohexanul cu metil ecuatorial, conformația cu metil ecuatorial fiind cu circa 1,7 kcal/mol mai stabilă decît cea axială. Deoarece energia de activare necesară acestei treceri este foarte mică, cei doi conformeri nu pot fi izolați unul de altul. Cu ajutorul metodei difracției electronilor O. Haxel a dovedit în 1953 că în cazul derivaților monosubstituiți ai ciclohexanului există practic numai conformațiile cu substituenți ecuatoriali.

Derivații disubstituiți ai ciclohexanului există fiecare în două configurații *cis-trans* (fig. 155), conformația a, e a *cis-1,2-dimetilciclohexa-*

nului, precum și conformația *e, e* și conformația *a, a*, ale *trans*-1,2-dimetilciclohexanului. *Trans*-1,2-dimetilciclohexanul este mai stabil decât *cis*-1,2-dimetilciclohexanul.

Cis-decalina și *trans-decalina*. În timp ce conformerii derivaților monociclici ai ciclohexanului nu pot fi separați, deoarece se transformă unii în alții până la echilibru, conformerii derivaților biciclici se separă

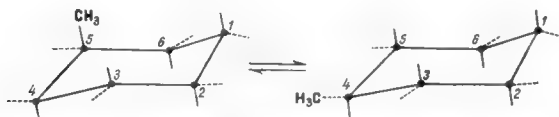


Fig. 154. Trecerea reversibilă a metilciclohexanului cu metil axial în metilciclohexan cu metil ecuatorial.

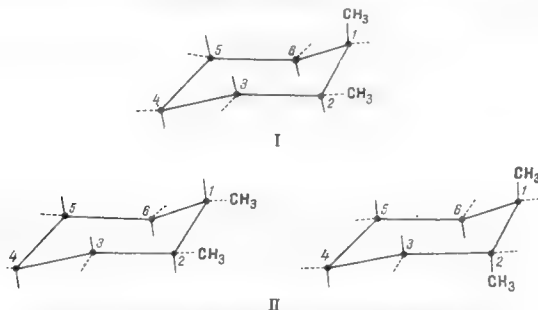


Fig. 155. *Cis*-1,2-dimetilciclohexan și *trans*-1,2 dimetilciclohexan :
I-*cis*-1,2.-dimetilciclohexan (conformația *a, a*) ; II-*trans*-1,2.-dimetilciclohexan (conformația *e, e* și *a, a*).

ușor ca, de exemplu, în cazul *decahidronaftalinei* care este cunoscută mai ales sub numele de *decalină*. Naftalina, $C_{10}H_8$, prin hidrogenare catalitică trece într-un amestec de *cis*- și *trans-decalină* (fig. 156) : ambele având conformația scaun. În *cis-decalină* ciclurile sînt unite printr-o

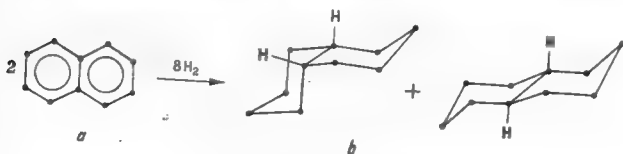


Fig. 156. *Cis-decalina* și *trans-decalina* :
a - naftalină ; *b* - *cis-decalină* , *c*-*trans-decalină*

legătură axială și una ecuatorială, iar în *trans*-decalină prin două legături ecuatoriale. Izomerul *cis* al decalinei este mai puțin stabil decât izomerul *trans* cu 2,1 kcal/mol și, de aceea, sub acțiunea catalitică a AlCl_3 , are loc trecerea ireversibilă a *cis*-decalinei în *trans*-decalină.

Menționăm că numeroși compuși policiclici ca, de exemplu, *steroizii* manifestă izomerii conformaționale de tip decalinic.

Există două categorii mari de compuși organici: *hidrocarburi* și *funcțiuni organice*, adică acei compuși care în afară de carbon și hidrogen conțin și alte elemente.

În formula RX a unui compus organic oarecare R este radicalul unei hidrocarburi și X grupa funcțională.

Grupa funcțională poate fi *monovalentă*, *divalentă* sau *trivalentă*.

Cele mai importante grupe funcționale monovalente sînt grupele *halogen* ($-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$), *hidroxilul* ($\text{HO}-$), grupa *amino* ($-\text{NH}_2$) etc. care înlocuiesc un atom de hidrogen de la același atom de carbon.

Funcțiile organice formează ca și alcanii serii omoloage, ai căror termeni diferă între ei printr-una sau mai multe grupări metilenice:

CH_4	CH_3Cl	CH_3OH	CH_3NH_2
CH_3-CH_3	$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{NH}_2$
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{NH}_2$
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2\text{NH}_2$
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2\text{NH}_2$
Alcani	Monocloroalcani	Alcanoli	Aminoalcani

Grupa carbonil, $>\text{CO}$, este cea mai importantă grupă funcțională divalentă din aldehide, cetone și acizi carboxilici, în care oxigenul înlocuiește 2 atomi de hidrogen de la același atom de carbon:

$\text{H}-\text{CHO}$ *metanal* (aldehida formică);

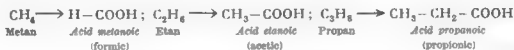
CH_3-CHO *etanal* (aldehida acetică);

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHO}$ *propanal* (aldehida propionică);

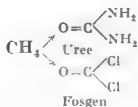
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$ *propanona* (dimetilcetonă, acetona);

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ *butanona* (metilet-cetonă)

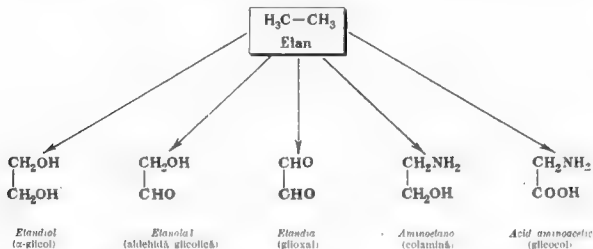
Grupa carboxil, $-\text{COOH}$, este cea mai însemnată grupă funcțională trivalentă, în care oxigenul carbonilic înlocuiește 2 atomi de hidrogen și hidroxilul carboxilic un atom de hidrogen din molecula unei hidrocarburi:



Unii compuși organici ca, de exemplu, *ureea* și *diclorura de carbonil*, numită și *fosgen* (gr. *phos, photos*, lumină + gr. *gennan*, a produce), derivă formal din CH_4 prin înlocuirea tuturor atomilor de hidrogen prin grupele funcționale corespunzătoare :



În alte hidrocarburi doi sau mai mulți atomi de hidrogen sînt înlocuiți prin grupe funcționale identice sau diferite :



Funcțiunile organice, derivînd de la metan și alți alcani, pot fi denumite compuși *aciclici* sau *alifatici* (de la grecescul *aloifi* care înseamnă grăsime).

Pe lângă aceștia există însă și compuși *ciclici* care sînt de două feluri : *izociclici* în care ciclurile sînt formate numai din atomi de carbon și *heterociclici* în care pe lângă atomi de carbon intră și atomi ai altor elemente.

Compușii izociclici derivă de la *cicloalcani* (ciclopropan, ciclobutan, ciclopentan, ciclohexan etc.), de la *ciclene* (ciclopentenă, ciclohexenă etc.) de la *cicladiene* (ciclopentadienă, ciclohexadienă), de la *arene* (benzen, toluen, xilen, naftalină, antracen, fenantren etc.).

Compușii heterociclici derivă de la *heterocicli pentaatomici* și *heterocicli hexaatomici*. În prima categorie intră compuși *furanici*, *tiofenici*, *pirolici*, *tiazolici*, *pirazolici*, *imidazolici* etc., iar din ultima categorie fac parte compușii *piranici*, *piridinici*, *piridazinici*, *pirimidinici*, *pirazinici* etc.

PETROLUL BRUT ȘI HIDROCARBURILE

Din punct de vedere chimic petrolul brut sau țițeiul este un material natural, extrem de complex, format în principal din hidrocarburi gazoase și solide dizolvate în hidrocarburi lichide.

Din punct de vedere geologic petrolul brut este o rocă sedimentară, *caustobiolitică* (gr. *haustos*, care arde, + gr. *bios*, viață + gr. *lithos*, piatră).

După identificarea în petrolul brut a unor substanțe numite *fitoporfirine* și *zooporfirine* care iau naștere prin degradarea clorofilei și respectiv a hemoglobinei, s-a ajuns la concluzia că țițeiul are o origine mixtă, vegetală și animală. Fito- și zooporfirinele se mai numesc în sens figurat *termometre geologice*, deoarece în funcție de prezența acestora în petrolul brut, se poate deduce adâncimea maximă până la care există zăcămintele petrolifere. Într-adevăr porfirinele respective descompunându-se la o temperatură de peste 200°, se poate conchide că petrolul brut poate fi găsit în scoarța terestră până la adâncimea maximă de 6 600 m, cifră care reprezintă, de fapt, produsul dintre temperatura de 200° și *treapta geotermică* (33 m).

Hidrocarburile existente în petrolul brut sînt de regulă alcanice, ciclanice și aromatice.

Petrolul brut conține pe lângă hidrocarburi și alți compuși ca, de exemplu, compuși cu oxigen (acizi naftenici) cu azot (derivați piridinici și chinolinici) și cu sulf (tiofen, mercaptani etc.).

Ramura industriei chimice în care sînt prelucrate produsele petroliere se numește *petrochimie*. Valoarea petrolului folosit în trecut numai drept combustibil a crescut prin chimizare de zeci de ori. Astfel, la transformarea petrolului brut, de exemplu, în fibre și fire sintetice valoarea unei tone de țiței crește prin prelucrare de aproape o sută de ori.

Cele mai însemnate întreprinderi petrochimice din țara noastră sînt: *Combinatul de cauciuc sintetic și produse petrochimice* din Orașul Gheorghe Gheorghiu-Dej, *Combinatul chimic* de la Borzești, *Uzina de fibre și fire sintetice* de la Săvinești, *Combinatul petrochimic* de la Brazi etc.

Clasificarea hidrocarburilor este cuprinsă în tabela 44.

Din punct de vedere biologic cele mai importante hidrocarburi sînt: alcadiena numită *izopren*, C_5H_8 , *terpenoidele* care au aceeași formulă brută C_5H_8 ca, de exemplu, *monoterpenoidele*, $C_{10}H_{16}$, *sesquiterpenoidele*, $C_{15}H_{24}$, *diterpenoidele*, $C_{20}H_{32}$ și *triterpenoidele*, $C_{30}H_{48}$, polienele numite *hidrocarburi carotenoidice*, $C_{40}H_{56}$, *fenantrenul*, $C_{14}H_{10}$, care intră în structura unor substanțe biologice active, cum sînt, *steroizii* și *izo-*

Clasificarea hidrocarburilor

HIDROCARBURI	SATURATE	Alcani (parafine) C_nH_{2n+2}		
		Ciclanii (cicloparafine) C_nH_{2n}		
	NISATURATE	Alchene	Cu o legătură (olefine) C_nH_{2n}	Conjugate
			Cu două legături duble (alcadiene, diolefine)	Cumulate
			Cu mai multe legături duble (poliene)	Disjuncte (Izolate)
		Ciclene	Cu o legătură dublă Cu două legături duble (cicladiene)	
	AROMATICHE	Alchine (acetilenice) C_nH_{2n-2}		
		Monociclice		
		Policiclice	Cu cicluri izolate	
			Cu cicluri condensate	Liniar Angular Compact

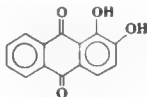
merul fenantrenului, *antracenu*, care intră în structura *alizarinei* și a hidrocarburii cu efecte cancerigene numită *dibenzantracen*:



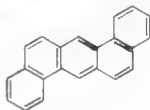
Fenantren



Antracen

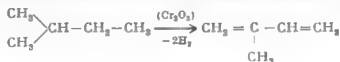


Alizarină



Dibenzantracen

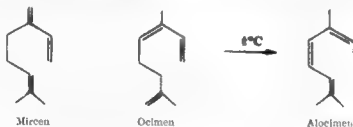
Izoprenul sau 2-metilbutadiena, $CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$, se obține prin dehidrogenarea izopentanului la 550° în prezența Cr_2O_3 :



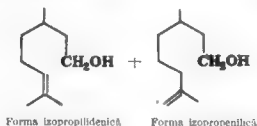
15.1. TERPENOIDE

În acest grup intră monoterpenoidele și sesquiterpenoidele din uleiurile vegetale volatile, precum și diterpenoidele și triterpenoidele din gume și din rășinile vegetale nevolatile.

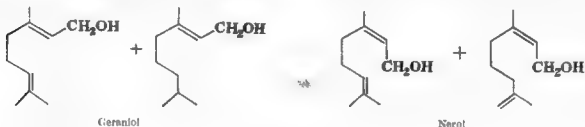
Monoterpenoidele sînt *aciclice* și *ciclice*. Dintre monoterpenoidele aciclice trebuie amintite hidrocarburile cu 3 duble legături: *mircenul* și *ocimenul* care, prin încălzire, trece în izomerul său numit *alocimen* :



Din grupul monoterpenoidelor aciclice fac parte și unii alcooli și aldehyde cu o singură legătură dublă, cum sînt: (+) *citronelolul* din uleiul de trandafir, alcoolul respectiv fiind un amestec format din doi izomeri, foarte greu izolabili :



Geraniolul și nerolul sînt izomeri *cis-trans*, fiecare dintre ei fiind un amestec format dintr-o formă izopropilidenică și una izopropenilică :



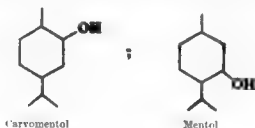
iar aldehydele corespunzătoare se numesc *geranial* sau *citral-a* și *neral* sau *citral-b*.

Geraniolul este componentul principal al uleiului de trandafir, de citronela, de mușcată etc., iar nerolul există în uleiul de neroli și de bergamot. Mirosul trandafinului se datorește geraniolului și nerolului.

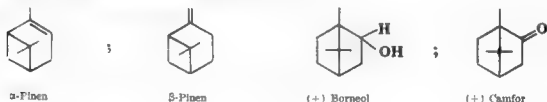
Dintre monoterpenoidele ciclice trebuie amintite: *cimenul* (metilparaizopropilbenzenul), $C_{10}H_{14}$, și *mentanul* (metilizopropilciclohexanul), $C_{10}H_{18}$:



De la mentan provin ciclii izomeri, *carvomentolul* și *mentolul*, $C_{10}H_{20}O$:



În grupul monoterpenoidelor biciclice intră: α -*pinenul* și β -*pinenul* din uleiul de terebentină; (+) *borneolul* (camforul de Borneo) și (+) *camforul* (din *Cinnamomum camphora*).

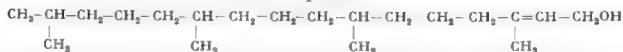


Din grupul sesquiterpenoidelor ciclice trebuie amintită *azulena*, $C_{15}H_{24}$, hidrocarbură biciclică, izomeră cu naftalina, care conține tot 5 duble legături:

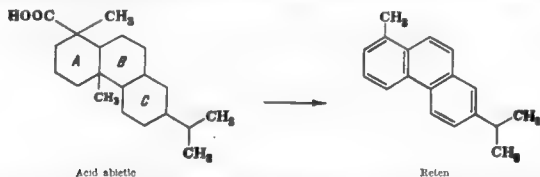


cristalizează în foițe albastre-violete (p.t. 98°) și are un miros asemănător naftalinei.

Dintre diterpenoide trebuie amintiți alcoolul nesaturat numit *fitol* și *acidul abietic*. Fitolul, $C_{20}H_{39}OH$, descoperit de R. Willstätter în 1908 este format din 4 resturi izoprenice:



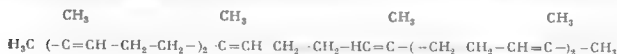
și există ca ester în clorofilă. Acidul abietic are schelet fenantrenic și prin dehidrogenare cu S sau cu Pd pe cărbune trece în arena numită *reten* (1-metil-7-izopropilfenantren):



Acidul abietic se extrage din *colofoniu* (saciz) și se obține și pe cale sintetică.

Dintre triterpenoide cea mai însemnată este hidrocarbura numită *squalen*, $C_{30}H_{50}$, care este o substanță absolut necesară în biosinteza stero-

lilor și de aceea se află în toate organismele vii. Molecula sa este formată din două jumătăți identice, simetrice:



15.1.1. CAUCIUCUL

15.1.1.1. Cauciucul natural

Are aceeași formulă brută C_5H_8 ca și izoprenul și se află sub forma unui suc lăptos, numit *latex*, în arborele de cauciuc, *Hevea brasiliensis*, din zona tropicală, în unele plante din familia *euforbiaceelor* care trăiesc în țara noastră, ca *laptele-cucului*, numit și *laptele-cîinelui*, precum și în *Taraxacum officinale* (păpădie).

Prin creșterea scoarței arborelui de cauciuc este colectat latexul, din care cauciucul este precipitat cu ajutorul acidului acetic. Astfel se obține o masă albă, translucidă, numită *crep*.

Cauciucul natural este o hidrocarbură macromoleculară cu formula $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$, în care n (gradul de polimerizare) este de 1 000—5 000. Structura cauciucului natural a putut fi dedusă prin distilarea acestuia la temperaturi de peste 300°. G. Williams a obținut pe această cale izopren încă din 1860. Cauciucul natural este, așadar, un polimer al izoprenului, numit de obicei *poliizopren*. În fiecare rest izoprenic din macromolecula cauciucului natural există o legătură dublă care poate fi identificată prin bromurare, cînd rezultă un *dibromderivat de adiție*, $(\text{C}_5\text{H}_8\text{Br}_2)_n$.

Ozonoliza cauciucului natural, realizată de C. Harries, și hidroliza ozonidei $(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3)_n$ obținute sînt reprezentate în figura 157.

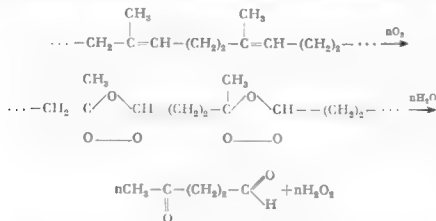


Fig. 157. Ozonoliza cauciucului natural și hidroliza ozonidei $(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3)_n$.

Prin hidroliza ozonidei respective se formează *aldehida acidului levulic* (γ -cetovalerianic) și apă oxigenată, H_2O_2 .

Gutaperca și *balata* sînt cauciucuri naturale, avînd aceeași structură poliizoprenică: prima obținîndu-se din coaja și frunzele unor plante din

familia *sapotaceelor* care cresc în Indonezia și ultima dintr-o plantă din aceeași familie care crește în America Centrală și America latină. În timp ce cauciucul natural este izomerul *cis* al poliizoprenului, gutaperca și balata reprezintă izomerul *trans* al aceluiași polimer (fig. 158).

Macromolecula izomerului *cis* este alcătuită din unități identice, fiecare unitate având lungimea de 0,91 nm și macromolecula izomerului *trans* din unități identice, fiecare unitate având lungimea de 0,5 nm.

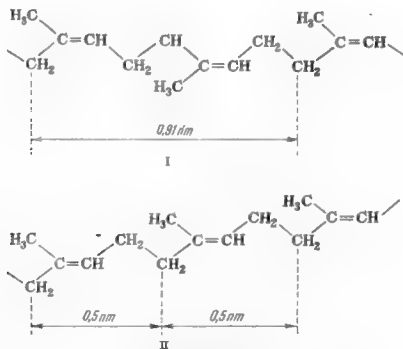


Fig. 158. Reprezentarea structurilor *cis*, I, și *trans*, II, ale poliizoprenului.

Cauciucul natural este de 4 feluri : *elastic*, *cristalin*, *amorf* și *plastic*.

În stare elastică (normală) cauciucul se alungește cu 800 % sub influența unor tracțiuni slabe, revenind la dimensiunile inițiale după încetarea tracțiunii. Deoarece lucrul mecanic efectuat în vederea alungirii se transformă în căldură, cauciucul se încălzește în cursul acesteia. Macromoleculele cauciucului, în stare nealungită, se prezintă într-o formă încolăcită, adică în formă de spirale neregulate, care este mai stabilă din punct de vedere termodinamic decât forma alungită. În stare încolăcită anumite părți din macromoleculele cauciucului se rotesc liber în jurul unor legături carbon-carbon, executând o mișcare termică de tip special.

Figura 159, *a* reprezintă un fragment dintr-o macromoleculă de cauciuc nealungit, în timp ce figura 159, *b* reprezintă un fragment dintr-o macromoleculă de cauciuc alungit.

În starea elastică, nealungită, a cauciucului libertatea mișcărilor termice ale segmentelor și entropia sînt maxime. În starea alungită se formează spectrul de raze X, macromoleculele tind spre o formă mai ordonată, de probabilitate termodinamică mai mică. Deci entropia formei alungite a cauciucului este mai mică decât a celei nealungite, deși energia internă rămîne aceeași.

Cauciucul cristalizat (înghețat) și cel amorf se caracterizează prin imobilitatea macromoleculelor acestui polimer, analoagă celei din cristale și respectiv din sticle.

Cauciucul cristalizat se mai numește „înghețat” și se obține de obicei prin răcirea lentă a cauciucului elastic la o temperatură sub 10° . Cu ajutorul razelor X cauciucul cristalizat formează un spectru de raze X,

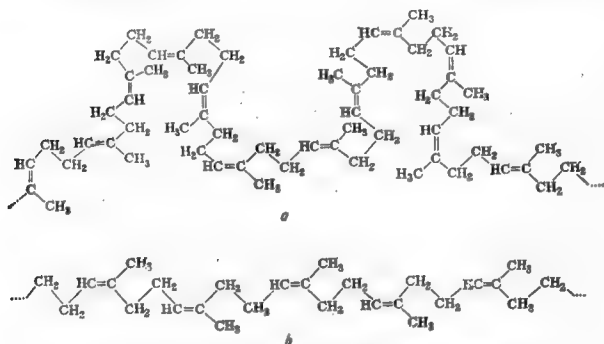


Fig. 159. Reproducerea unui fragment din macromolecula cauciucului;

a - nealungit și b - alungit.

ceea ce dovedește cel puțin de-a lungul unor segmente paralelismul macromoleculelor sale.

Cauciucul amorf¹ este dur, rezultă din cel elastic prin răcire bruscă la temperatură joasă și nu prezintă un spectru de raze X.

Ca orice compus macromolecular filiform, cauciucul se comportă ca o substanță plastică, adică fiind întins peste o anumită limită, nu revine la forma și dimensiunile inițiale. Trecerea de la starea elastică la cea plastică este continuă. Plasticitatea cauciucului crește cu temperatura.

Prin *vulcanizarea* cauciucului se înțelege amestecarea lui cu circa 1% sulf și încălzirea la $130-145^{\circ}$. În cursul vulcanizării sulful interacționează cu macromoleculele cauciucului care se unesc între ele din loc în loc prin intermediul unor legături covalente, datorită atomilor de sulf, acest element avînd funcțiunea unui *tioeter*, >C-S-C< . Prin vulcanizare cauciucul își menține elasticitatea neschimbată dar plasticitatea sa dispare. Altfel spus obiectele de cauciuc vulcanizat își modifică forma sub acțiunea unor forțe exterioare și revin la forma lor inițială după îndepărtarea acestor forțe.

Prin vulcanizarea cauciucului cu 32% sulf se obține *ebonita* care este un produs negru și lipsit total de elasticitate, deoarece conține un mare

număr de punți de sulf între lanțurile macromoleculare. Într-adevăr, în timp ce cauciucul vulcanizat cu 1% sulf conține un atom de sulf la 30 de resturi izoprenice, ebonita amintită mai sus conține cite un atom de sulf pentru fiecare rest izoprenic în parte și de aceea are formula $(C_5H_8S)_n$.

Ebonita este un material plastic, rezistent la acțiunea acizilor și solvenților, care se întrebuințează ca înlocuitor al aliajelor anticorozive. Se utilizează, de asemenea, la confecționarea agitatoarelor, ventilelor și pompelor. Fiind rea conducătoare de electricitate se folosește ca material izolant în electrotehnică. Ebonita, fiind un material plastic scump, este din ce în ce mai mult înlocuită cu alte materiale plastice mult mai ieftine cu calități superioare.

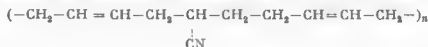
15.1.1.2. Cauciucuri sintetice

Pentru satisfacerea cerințelor de cauciuc din ce în ce mai mari s-a recurs la așa-zisele *cauciucuri sintetice*. Multă vreme această denumire n-a reflectat realitatea, deoarece substanțele respective erau, de fapt, numai înlocuitori ai cauciucului natural, de care se deosebeau atît prin structura cît și proprietățile lor. Principalii polimeri obținuți prin sinteză care au fost utilizați sub numele de cauciucuri sintetice sînt:

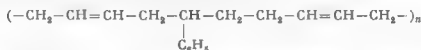
Cauciucul polibutadienic sau cauciucul Buna :

$(-CH_2-CH=CH-CH_2-)_n$, sintetizat de S. V. Lebedev în 1932 prin polimerizarea butadienei în prezența sodiului metalic, numele provenindu-i de la cuvintele *butadienă* și *natrium*.

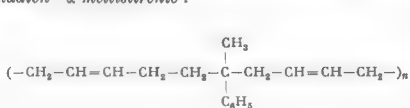
Butadiena prin *copolimerizare* în emulsie cu *acrilonitril* (nitril al acidului acrilic sau cianură de vinil) $CH_2=CH-CN$ formează ceea ce se numește *cauciuc acrilonitrilic*, *cauciuc Buna N*, *SKN* sau *Perbunan* :



Butadiena prin *copolimerizare* cu *stirenul* (vinilbenzenul) $CH_2=CH-C_6H_5$ formează *cauciuc stirenic*, numit și *cauciuc Buna S*, *SK* (Soviet-Kauciuc) sau cauciuc *GRS* (fabricat în S.U.A.) :



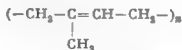
Butadiena prin *copolimerizare* cu α -*metilstirenul* $CH_2=C-C_6H_5$ dă *cauciucul butadien - α -metilstirenic* :



raportul dintre copolimeri fiind de 30% α -metilstiren și 70% butadienă.

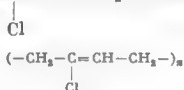
Acest cauciuc se obține sub numele de *Carom* (cauciuc românesc) la *Combinatul de cauciuc* din Orașul Gh. Gheorghiu-Dej.

Cauciucul poliizoprenic rezultă prin polimerizarea izoprenului în emulsie, avind formula structurală:



Se deosebește de cauciucul natural *cis*-poliizoprenic prin structura și proprietățile sale fizico-mecanice inferioare.

Cauciucul polieloroprenic, numit și *neopren*, se obține prin polimerizarea *cloroprenului* $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})-\text{CH}=\text{CH}_2$ în emulsie, avind formula structurală:



În ultima perioadă a fost obținut cauciucul sintetic *cis*-poliizoprenic, identic cu cel natural, prin polimerizarea *stereospecifică* datorită catalizatorilor *Ziegler-Natta*¹.

15.1.2. CAROTENOIZI

Carotenoizii sînt substanțe cristalizate cu caracter polienic care conțin în principal opt resturi izoprenice. Aceste substanțe există sub formă de pigmenți a căror culoare variază de la galben la portocaliu și de la roșu la violet, deoarece absorb razele albastre și ultraviolete din spectrul solar. Datorită dublelor legături carotenoizii prezintă izomerie *cis-trans* și configurația mării majorității a acestor pigmenți este *all-trans*. Carotenoizii sînt solubili în grăsimi datorită resturilor izoprenice existente în molecula lor. Fiind colorați și solubili în grăsimi, carotenoizii se mai numesc substanțe *lipocrome*.

Toate plantele sintetizează carotenoizi în afară de cele parazite și saprofite, de unde animalele îi preiau de-a gata odată cu hrana.

Carotenoizii din morcov (*Daucus carota*) și din tomate (*Solanum lycopersicum*) sînt de obicei colorați în roșu.

În grupul carotenoizilor intră: *hidrocarburi carotenoidice* cu formula moleculară $\text{C}_{40}\text{H}_{56}$ și derivați oxigenați ai carotenoizilor, ca de exemplu, *xantofilele* care au o culoare galbenă (gr. *xantos*, galben).

¹ K. Ziegler a constatat (1953) acțiunea stereospecifică a unui promotor care determină polimerizarea etenei la presiunea normală. Acest promotor conține $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ și TiCl_4 dizolvate în benzină grea. În locul $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ pot fi folosiți și alți derivați alchilați ca, de exemplu, LiR , BeR_2 , MgR_2 și ZnR_2 , iar în locul TiCl_4 se pot utiliza în același scop halogenuri de Zr, V și Cr. Chimistul italian Giulio Natta a preparat (1955) promotori solubili cu acțiune stereospecifică în procesul polimerizării, plecînd de la promotorii Ziegler și TiCl_3 . Avîndu-se în vedere cele amintite mai sus, ne putem da seama de ce acești catalizatori se numesc Ziegler-Natta.

15.1.2.1. Hidrocarburi carotenoidice

15.1.2.1.1. **Licopina.** Licopina, $C_{40}H_{56}$, există ca pigment roșu în tomate și în fructele a peste 70 de specii vegetale, precum și în unele materiale animale ca, de exemplu, în unt și în serul sanguin. Deoarece în hidrogenarea catalitică a unui mol de licopină se consumă 13 moli de

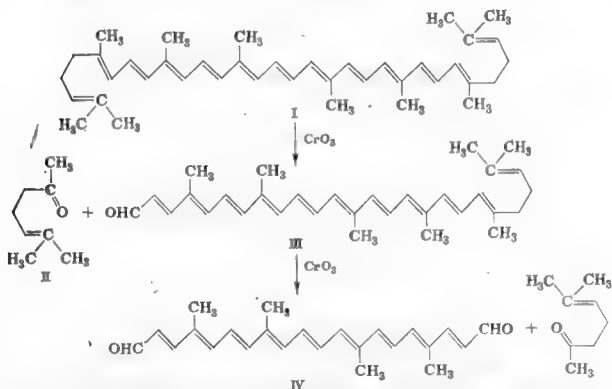


Fig. 160. Reprezentarea formulelor structurale ale licopinei, I, metilheptenonel, II, licopinalului, III și bixindialdehid, IV.

dihidrogen pentru formarea *perhidrolicopinei* $C_{40}H_{82}$, acest fapt dovedește că în fiecare moleculă de licopină există 13 duble legături.

Figura 160 reprezintă formula structurală a licopinei, I, oxidarea ei în prezența CrO_3 la *metilheptenonă*, II, și *licopinal*, III, precum și oxidarea licopinalului la *bixindialdehidă*, IV, și metilheptenonă.

15.1.2.1.2. **β -Carotenul.** β -Carotenul, $C_{40}H_{56}$, există în *cloroplaste* alături de clorofilă și de alți pigmenți colorați. Deoarece în cursul hidrogenării catalitice a β -carotenului se consumă 11 moli de dihidrogen pentru formarea *perhidrocarotenului* $C_{40}H_{78}$, acest fapt dovedește existența a 11 legături duble în molecula β -carotenului (L. Zechmeister, 1928).

Prin degradarea oxidativă a β -carotenului în prezența O_3 și $KMnO_4$ rezultă acizii: *geronic*, I, *α,α -dimetilglutaric*, II, *α,α -dimetilsuccinic*, III, și *dimetilmalonic*, IV, care, în condiții similare, se obțin din β -iononă, V, (fig. 161).

Formula structurală a β -carotenului este reprezentată în figura 162.

Așadar, în molecula β -carotenului există o catenă alcătuită din patru resturi izoprenice, având la extremitățile ei câte un ciclu β -iononic (P. Karrer, 1931). Sursele cele mai bogate în β -caroten sînt frunzele

verzi ale plantelor (ceapă verde, salată, spanac etc.), morcovi, tomate, lapte, gălbenuș de ou, icre, untură de pește etc.

R. Kuhn și P. Karrer au izolat (1931) pe cale cromatografică din carotenul brut, în mod independent unul de altul, α -carotenul, $C_{40}H_{56}$ (fig. 163)

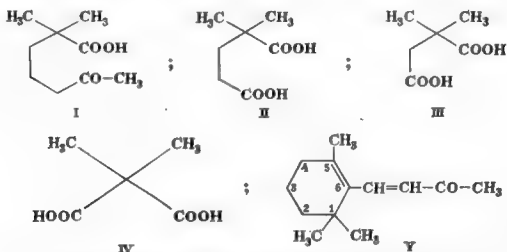


Fig. 161. Reprezentarea formulelor structurale ale acizilor :

geronic, I, α , α -dimetilglutaric, II, α , α -dimetilsuccinic, III, α , α -dimetilmalonic, IV, și a formulei β -iononei, V.

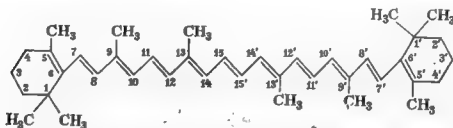


Fig. 162. Reprezentarea formulei structurale a β -carotenului.

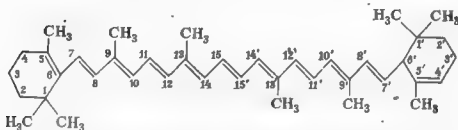
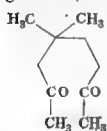


Fig. 163. Reprezentarea formulei structurale a α carotenului.

Unul dintre cele două cicluri terminale este α -iononic. Prin hidrogenare catalitică s-a dovedit că α -carotenul conține tot 11 legături duble, dintre care cea din ciclul α -iononic nu este conjugată față de celelalte. De aceea, în comparație cu banda de absorbție a β -carotenului în U. V., cea a α -carotenului este deplasată cu 12 nm spre lungimi de undă mai mici. În timp ce molecula β -carotenului este simetrică, cea a α -carotenului manifestă asimetrie, deci și activitate optică, datorită unui atom de

carbon asimetric. Prin ozonizare α -carotenul formează pe lângă acid geronic (v. fig. 161. I) și acid izogericic :



α -Carotenul prin încălzire la 100—110° cu C_2H_5ONa trece în β -caroten.

γ -Carotenul, $C_{40}H_{56}$, a fost izolat pe cale cromatografică din carotenul brut. Însoțește în cantități foarte mici β -carotenul. O jumătate din molecula γ -carotenului are structura β -carotenului și cealaltă jumătate structura lycopinei (fig. 164).

15.1.2.1.2.1. Vitamine A. Carotenii, fiind precursori ai vitaminelor A, se mai numesc *provitamine A*. Deoarece molecula β -carotenului are două cicluri β -iononice în comparație cu moleculele de α -caroten și γ -caroten, este firesc ca activitatea vitaminică a β -carotenului să fie

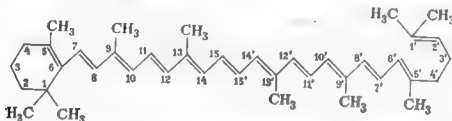


Fig. 164. Reprezentarea formulei structurale a γ carotenului.

dublă în raport cu cea a celorlalți caroteni. Astfel, dacă șobolanilor bolnavă de avitaminoză A li se administrează β -caroten în alimentație, se constată dispariția simptomelor acestei boli (von Euler, 1928) și prezenți din nou a vitaminei A în ficatul animalelor respective (Moore, 1930). β -Carotenul se transformă sub acțiunea carotenazei în vitamină A_1 , numită

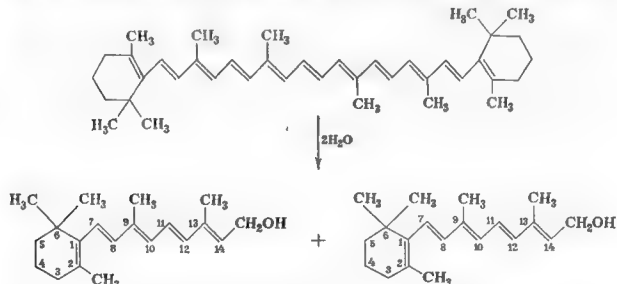


Fig. 165. Transformarea β carotenului în vitamina A_1 .

și retinol sau axeroftol. Această vitamină este un alcool primar, nesaturat, cu cinci duble legături conjugate, avind formula moleculară $C_{20}H_{29}OH$.

Reacția probabilă prin care β -carotenul se transformă prin hidroliză enzimatică în retinol este reprezentată în figura 165.

Pentru a se constata dispariția simptomelor la șobolanii bolnavi de avitaminoză A, pot fi administrați în alimentația acestora și alți caroteni ca, de exemplu, α -caroten sau γ -caroten. În aceste cazuri însă cantitatea de caroteni administrată trebuie să fie dublă în raport cu cea de β -caroten, ca dovadă că α - și γ -carotenul au doar câte un singur ciclu β -iononic, formator de retinol.

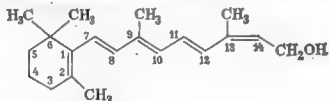


Fig. 166. Reprezentarea formulei structurale a neovitaminelor A.

Retinolul a fost izolat sub formă de ulei galben de P. Karrer (1931) din porțiunea nesaponificabilă a uleiului extras din ficatul unui pește oceanic (*Hippoglossus vulgaris*) și cristalizat de Baxter și Robeson (1941) (p.t. 63–64°).

Soluția cloroformică a retinolului, colorată în albastru în prezența SbCl_3 (reacția Carr–Price), are o bandă de absorbție la $\lambda = 620 \text{ nm}$.

Retinolul are gruparea alcoolică primară în poziția *trans* și o configurație *all-trans* adică *trans-trans*. Retinolul este insolubil în apă, dar se dizolvă ușor în grăsimi (liposolubil), în CHCl_3 , $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_3$, CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ și C_6H_6 .

Neovitamina A, $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{OH}$, are gruparea alcoolică primară în poziția *cis* și o configurație *trans-cis* (fig. 166).

Vitamina A₂, dehidroretinolul sau dehidroaxeroftolul, (fig. 167), $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{OH}$, are o dublă legătură în plus în ciclul β -iononic în pozițiile 3, 4. Această vitamină s-a identificat pe cale spectrală în uleiul izolat din ficatul peștilor de apă dulce. Spectrul său de absorbție este deplasat spre lungimea de undă $\lambda = 351 \text{ nm}$, iar în prezența SbCl_3 la $\lambda = 693 \text{ nm}$.

Hipovitaminoza A este însoțită de paradontoză (îmbolnăvirea parodontiului, urmată de căderea dinților) și de micșorarea secreției glandelor exocrine (sudoripare, lacrimale, sebacee etc.), ceea ce determină uscarea pielii, apariția unor leziuni tegumentare etc.

Hipervitaminoza A declanșează anumite stări patologice ca, de exemplu, instalarea unor stări cașectice, în care organismul slăbește foarte mult, apariția unor boli ale globului ocular etc.

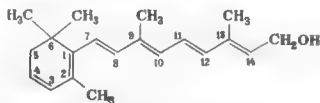


Fig. 167. Reprezentarea formulei structurale a vitaminei A₂.

Avitaminoza A se caracterizează inițial prin micșorarea adaptabilității ochiului la lumina crepusculară. Acest simptom se numește *hemeralopie* (orbul găinilor) și poate fi vindecat, administrându-li-se bolnavilor alimente bogate în caroteni.

Când avitaminoza A este mai veche, apare boala numită *xeromă* (xeroftalmie) (gr. *xeros*, uscat + gr. *ophthalmos*, ochi), în care conjunctiva

și corneea se usucă, după care se produce foarte repede orbirea bolnavului respectiv.

Keratomalacia (gr. *kera*, *keratos*, corneea, corn + gr. *malakia*, înmuiere) este al treilea aspect al avitaminozei A într-un stadiu mai dezvoltat. Se mai numește și *keratită xerotică* și înseamnă „topirea purulentă” a corneei, adică sclerozarea și necrozarea acesteia.

Un om sănătos, de 70 kg, are nevoie zilnic de 1 500 U.I.¹ de vitamină A sau 3 000 U.I. de β-caroten.

15.1.2.2. Carotenoizi cu oxigen

Principalii carotenoizi cu oxigen sînt incluși în tabela 45.

Tabela 45

Principalii carotenoizi cu oxigen

Substanța	Formula moleculară	Grupe funcționale
a) <i>Schelet ilicopinic</i> Licoxantină	$C_{40}H_{56}O$	HO în 3 (monohidroxilicopină)
Licofilă	$C_{40}H_{56}O_2$	2 HO în 3 și 3' (dihidroxilicopină)
b) <i>Schelet β-carotenic</i> Criptoxantină	$C_{40}H_{56}O$	HO în 3 (monohidroxi-β-caroten)
Zeaxantină	$C_{40}H_{56}O_2$	2 HO în 3 și 3' (dihidroxi-β-caroten)
Anteraxantină	$C_{40}H_{56}O_3$	Epoxid al zeaxantinei
Violaxantină	$C_{40}H_{56}O_4$	Diepoxid al zeaxantinei
Auroxantină	$C_{40}H_{56}O_4$	Dioxid furanoidic al zeaxantinei;
Rodoxantină	$C_{40}H_{50}O_2$	2 CO în 3 și 3'
Astacină	$C_{40}H_{48}O_4$	4 CO în 3,4,3' și 4'
Astaxantină	$C_{40}H_{52}O_4$	2 HO în 3 și 3' și 2CO în 4 și 4' (tetrahidroderivat al astacinei).
Capsantină	$C_{40}H_{56}O_3$	HO în 3 și CO în 5 din ciclul deschis, precum și HO în 3' din primul ciclu.
c) <i>Schelet α-carotenic</i> Luteină (xantofilă)	$C_{40}H_{56}O_2$	2 HO în 3 și 3'
Flavoxantină	$C_{40}H_{56}O_3$	Monoxid furanoidic al luteinei
d) <i>Schelet γ-carotenic</i> Rubixantină	$C_{40}H_{56}O$	HO în 3

¹ U.I. (unitatea internațională) de vitamină A reprezintă 0,344 μg acetat de vitamină A, 0,300 μg retinol sau 0,600 μg β-caroten. Cînd cantitatea de β-caroten depășește rația amintită, apare *carotenodermia*, adică pigmentarea gălbuie-roșieatică a tegumentelor, mai ales palmare și plantare. Carotenodermia numită și *xantoză* este însoțită de *carotenemie*.

Criptoxantina, 3-hidroxi- β -carotenul, $C_{40}H_{56}O$, există în ardei, *Carica papaya*, *Physalis*, precum și în materiale de origine animală ca, de exemplu, în unt.

Zeaxantina, 3,3'-dihidroxi- β -carotenul, $C_{40}H_{56}O_2$, a fost izolat de P. Karrer (1929) din *Zea maïs* (porumb).

În interacțiunea cu acidul monoperftalic a unui carotenoid cu oxigen, ca de exemplu, a zeaxantinei, una sau două legături duble ale acesteia se oxidează în grupe epoxi (reacția N. N. Prilejaev, 1909):



În prezența urmelor de HCl epoxizii formați se izomerizează în structură furanoidică (reacția P. Karrer, 1945) (fig. 168).

Dintre epoxizi amintim: epoxidul zeaxantinei care se numește **ante-razantină**, $C_{40}H_{56}O_3$, existentă în plantele de *Lilium tigrinum*, și diepoxidul aceluiași carotenoid cu oxigen care este numit **violaxantină**, $C_{40}H_{56}O_4$, prezentă în *Viola tricolor* (panseluța galbenă).

Flavoxantina, $C_{40}H_{56}O_3$, este monoxidul furanoidic al luteinei și se află în plantele de *Antirrhinum majus* (gura-leului) și de *Ranunculus acu* (piciorul-cocoșului), iar **auroxantina**, $C_{40}H_{56}O_4$, este dioxidul furanoidic al zeaxantinei și există în *Viola tricolor*, fiind izomeră cu violaxantina.

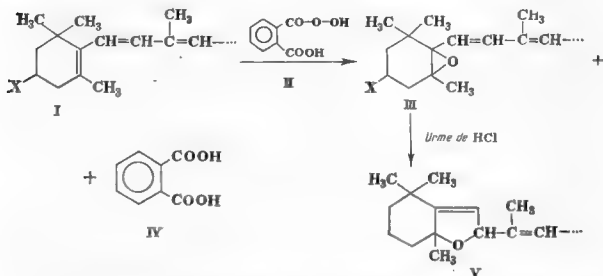


Fig. 168. Reprezentarea transformării unui carotenoid cu oxigen în epoxid și a izomerizării acestuia într-un oxid furanoid:

I - carotenoid cu oxigen în care X este H sau HO; II - acid monoperftalic; III - epoxid al carotenoidului respectiv; IV - acid ftalic; V - oxid furanoidic al carotenoidului respectiv.

Rodoxantina, 3,3'-diceto- β -carotenul $C_{40}H_{50}O_2$, se află în unele conifere și în frunzele de *Potamogeton natans* (broscăriță), iar **astacina**, 3,3' 4,4'-tetraceto- β -carotenul, $C_{40}H_{48}O_4$ este prezentă în crusta de *Astacus gammarus* (homar) și a altor crustacei (fig. 169).

Astaxantina, 3,3'-dihidroxi-4,4'-diceto- β -carotenul, $C_{40}H_{52}O_4$, există în crusta și ouăle crustaceilor, ca parte prostetică a cromoproteidei care se

numește *ovoverdina*, a cărei culoare este verde-brună sau albastră-neagră. Prin fierberea crustaceilor în apă crusta acestora se roșește, deoarece *ovoverdina* se denaturează, punându-se în libertate *astaxantina* care este de culoare roșie.

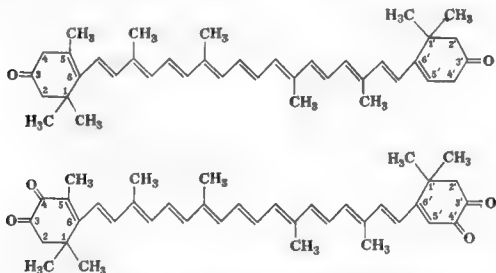


Fig. 169. Reprezentarea formulelor structurale a rodoxantenei (3,3'-diceto- β -caroten) și a astacinei (3,3', 4,4'-tetraceto- β -caroten).

15.1.3. STEROIZI

Sterozii sînt acele substanțe care provin de la hidrocarbura numită *steran* sau *ciclopentanoperhidrofenantren*, $C_{17}H_{28}$, alcătuit din trei cicluri hexaatomice (A, B, C) și dintr-un ciclu pentaatomic (D), condensate (fig. 170). În aceeași figură se află formulele structurale ale unor substanțe care se înrudesc între ele.

15.1.3.1. Steroli

Sterolii, în funcție de originea lor, sînt de patru feluri: *zoosteroli* (de origine animală) ca, de exemplu, *colesterolul* și *colestanolul*; *fitosteroli* (de origine vegetală), cum sînt, de exemplu, *sitosterolul* și *stigma-sterolul* din planta *Physostigma venenosum*; *micosteroli* (de origine fungică) și *zimosteroli* (din levuri) ca, de exemplu, *ergosterolul* (provitamina vitaminei D_2).

15.1.3.1.1. Colesterol. *Colesterolul*, $C_{27}H_{46}OH$, este un ciclol nesaturat, prezent în calculii biliari, în toate țesuturile organismului animal, mai ales în creier și nervi, în glandele suprarenale și în gălbenușul de ou.

Pentru diagnosticarea *tiroidopatiilor* se dozează *colesterolul* în sînge. La oamenii sănătoși sîngele conține 0,15—0,25 g *colesterol* total la 100 cm³ sînge sau 150—250 mg%.

În *hipertireoză*, anemii grave, leziuni ale parenchimului hepatic, valorile colesterolului sînt scăzute (100—50 mg%), iar în diabet, nefroză, mixedem, ateroscleroză etc. valorile colesterolului sînt crescute (300—2 000 mg%).

15.1.3.1.2. **Coprostanol**. Numit în trecut coprosterol, coprostanolul este un stereozomer al colestanolului izolat din excremente. Colesta-

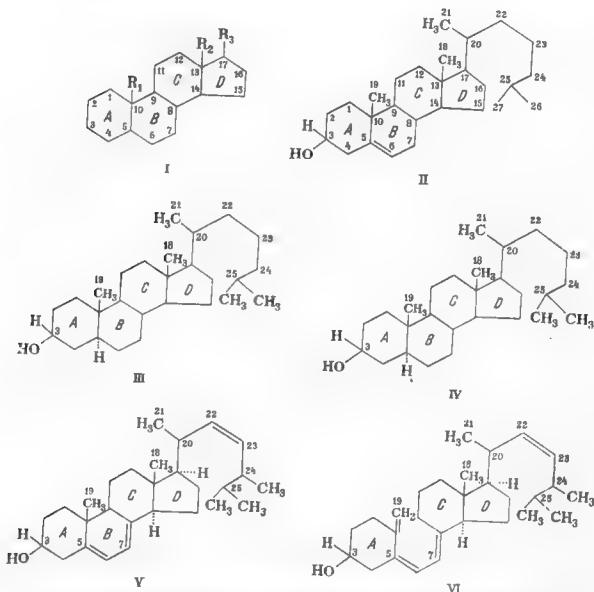


Fig. 170. Formulele structurale ale steranului I, colesterolului II, colesterolului III, coprostanolului IV, ergosterolului (provitamina D_2) V și vitaminei D_3 (ergocalciferol) VI.

nolul și coprostanolul diferă între ei prin configurația atomului de H de la carbonul din poziția 5. Aceeași diferență există și între cele două hidrocarburi saturate, *colestanol* și *coprostanol*, din care provin cei doi steroli. Altfel spus în colestanol ciclurile A și B sînt unite între ele ca în *trans*-decalină, iar în coprostanol ca în *cis*-decalină. Drept urmare, atomul de H

de la carbonul din poziția 5 are configurația α în colestan și β în coprostan. Ținându-se seama de acest fapt, steroizii se clasifică în două serii : *seria alo*, cu configurația ciclurilor A/B ca în colestan (ciclurile A/B în *cis*) și *seria normală*, cu configurația ciclurilor A/B ca în coprostan : ciclurile A/B în *trans* (fig. 171).

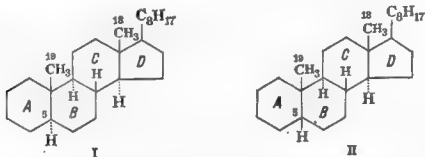


Fig. 171. Reprezentarea formulelor structurale ale colestanului (seria *alo*) (ciclurile A/B în *trans*) I și coprostanului (seria *normală*) (ciclurile A/B în *cis*) II.

Cel mai însemnat dintre fitosteroli este stigmasterolul, $C_{29}H_{47}OH$ care se extrage din uleiul de soia. Acest fitosterol se deosebește de colesterol prin structura catenei laterale, deoarece are între atomii de carbon 22 și 23 o legătură dublă, iar la carbonul 24 un radical etil (fig. 172).

Cel mai important dintre micosteroli este ergosterolul, $C_{28}H_{43}OH$, numit și provitamină D_2 , care există în drojdia de bere. În comparație cu colesterolul ergosterolul are două legături duble în plus, iar la atomul de carbon din poziția 24 are un radical metil în locul unui atom de hidrogen (v. fig. 170, V). A. Windaus, iradiind ergosterolul cu raze U.V., a obținut (1932) vitamina D_2 (ergocalciferolul sau calciferolul) (v. fig. 170, VI). În comparație cu ergosterolul care are patru cicluri condensate, vitamina D_2 are numai trei, deoarece prin iradiere se produce deschiderea ciclului B, iar metilul angular din poziția 19 se transformă într-o grupare metilenică.

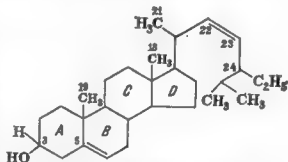


Fig. 172. Reprezentarea formulei structurale a stigmasterolului.

15.1.3.2. Acizi biliari

În alcătuirea materialului numit *bilă* (fiere) pe care îl secretă ficatul intră sărurile de sodiu ale unor acizi cu caracter steroic, numiți *acizi biliari conjugați* (amidificați). Acești acizi se numesc astfel, deoarece există ca *amide* prin condensarea lor cu amino acizii numiți *glicocol* și *taurină*. Astfel, *amida acidului colic* cu glicocolul se numește *acid glicolic*, $C_{23}H_{39}O_3-CO-NH-CH_2-COOH$, iar *amida acidului colic* cu taurina poartă numele de *acid taurocolic*, $C_{23}H_{39}O_3-CO-NH-CH_2-CH_2-SO_3H$.

Amidele respective dau prin hidroliză glicocol și taurină, precum și acizii biliari propriu-ziși.

Principalii acizi biliari din bila umană și din cea bovină sînt: acizii colic, $C_{23}H_{39}O_3-COOH$, dezoxicolic, $C_{23}H_{39}O_2-COOH$, și litocolic, $C_{23}H_{39}O-COOH$. Aceste substanțe steroidice sînt *hidroxiacizi monocarboxilici* care, prin anhidrifiere în vid, trec în acizi nesaturați.

H. Wi e l a n d, prin degradarea oxidativă a acizilor biliari, efectuată în 1912, a stabilit poziția și orientarea hidroxiilor. Astfel, s-a dovedit că acidul colic este, de fapt, un acid 3, 7, 12-trihidroxicolic, acidul dezoxicolic un acid 3, 12-dihidroxicolic, iar acidul litocolic un acid 3-hidroxicolic. Acizii biliari amintiți mai sus, avînd configurație α -hidroxilică la carbonul 3, nu dau cu *digitonina*¹ *aducți* (compuși moleculari de adicție) insolubili, spre deosebire de sterolii cu configurație β -hidroxilică la același atom de carbon care dau astfel de compuși.

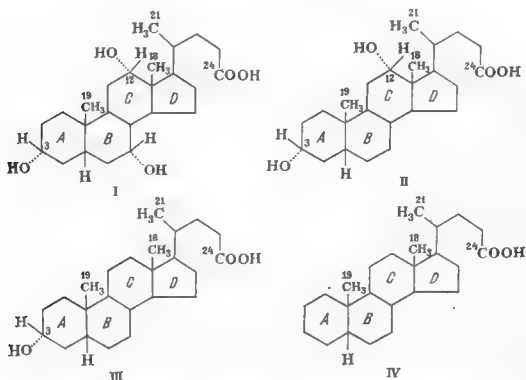


Fig. 173. Acizii colic I, dezoxicolic II, litocolic III și colanic IV.

Formulele structurale ale acizilor biliari: colic, I, dezoxicolic, II, litocolic, III, și colanic, IV, sînt reprezentate în figura 173.

Sărurile de sodiu ale acizilor glicocolic, taurocolic, glicodezoxicolic, taurodezoxicolic, glicolitocolic și taurolitocolic emulsionează diferite substanțe insolubile în apă ca, de exemplu, acizi grași formați prin hidroliza gliceridelor și gliceridele nehidrolizate, β -carotenul din alimente și vita-

¹ Digitonina este o *saponină* steroidică, izolată din extractul de *Digitalis purpurea* (digitală). Saponinele sînt glicozizi, existenți în plante, care formează cu apa o spumă abundentă, foarte persistentă, datorită caracterului lor tensioactiv. Astfel, tensiunea superficială a apei este mult micșorată.

mina *K* din flora bacteriană intestinală. Astfel de săruri favorizează dizolvarea unor medicamente insolubile în apă, cum sînt, de exemplu, sulfatul de chinină, sulfatul de chinidină etc.

15.1.3.3. Vitamine D (calciferoli)

Astfel de substanțe se mai numesc vitamine *antirahitice*, deoarece au un rol precumpănitor în vindecarea rahitismului. Din materialul numit „untură de pește” care se extrage din ficatul unor pești marini ca, de exemplu, *Gadus morrhua* și *Thynnus thynnus*, a fost izolată vitamina antirahitică naturală, numită vitamină *D*.

Rahitismul se vindecă nu numai prin administrarea *per os* a unturii de pește, ci și prin *helioterapie* sau, mult mai repede, prin iradierea bolnavilor cu raze U. V. Ulterior s-a constatat că bolnavii de rahitism pot fi vindecați, chiar numai dacă se iradiază cu astfel de raze alimentele bogate în grăsimi. Pe baza acestor constatări experimentale s-a tras concluzia că trebuie să existe precursori ai vitaminei *D* în piele și în hrană, precizîndu-se că prin iradiere cu raze U.V. partea nesaponificabilă a grăsimilor dobîndește proprietăți antirahitice. Totodată s-a constatat că în timp ce colesterolul pur nu se activează prin iradiere cu astfel de raze, colesterolul impurificat se activează, iar fitosterolii se activează și mai mult. A. W i n d a u s, observînd că în spectrul de absorbție al colesterolului impurificat $\lambda_{max} = 280$ nm, a tras concluzia că provitamina *D*, prezentă în impuritățile colesterolului, trebuie să aibă două legături duble conjugate. Întrucît dintre sterolii cunoscuți în etapa respectivă ergosterolul era singurul sterol cu două legături duble conjugate și cu $\lambda_{max} = 280$ nm, cercetătorii au început să considere ergosterolul ca fiind provitamina *D*.

La iradierea ergosterolului cu raze U.V. A. W i n d a u s și colaboratorii au obținut nu numai vitamina *D*₂ în stare pură, cristalizată, ci și alți izomeri inactivi din punct de vedere terapeutic.

7-Dehidrocolesterolul, $C_{27}H_{43}OH$, are două legături duble conjugate în ciclul B ca și ergosterolul și se comportă la fel cu acesta din urmă la iradierea cu raze U.V., adică se transformă într-o substanță cu efecte antirahitice. Pe cînd însă prin iradiere cu raze U.V. ergosterolul trece în vitamină *D*₂, 7-dehidrocolesterolul, I, dă vitamină *D*₃ (colecalfiferol), obținîndu-se totodată și alți izomeri fără activitate vitaminică antirahitică. Prin urmare, vitaminele *D*₂, II, și *D*₃, III, diferă între ele din punct de vedere structural numai prin catenele laterale: prima are catena laterală a ergosterolului și ultima pe cea a colesterolului (fig. 174).

Vitamina *D*₃ are o acțiune antirahitică de 40 de ori mai intensă decît a vitaminei *D*₂, deoarece sub influența unei *hidroxilaze* are loc transformarea vitaminei *D*₃ în 25-hidroxicolecalfiferol (25-hidroxivitamină *D*₃).

La iradierea cu raze U.V. a ergosterolului și 7-dehidrocolesterolului se formează mai întîi izomerii intermediari, *lumisterolul* și *tahisterolul*, fără activitate vitaminică antirahitică (A. W i n d a u s, 1932).

Ulterior s-a constatat că ergosterolul, I, dă prin iradiere cu raze U.V. *precalciferolul*, II, (L. V e l l u z, 1955) care este, de fapt, provitamina *D*₂ propriu-zisă și *lumisterol*, III. În cursul iradierii cu raze U.V.

care este o *fotoliză*, are loc deschiderea ciclului B, iar în ciclul A ia naștere o nouă dublă legătură. Astfel, precalciferolul se transformă prin transpoziție moleculară în vitamină D_2 , IV. Etapele principale ale acestui proces sînt reprezentate în figura 175. De remarcat că izomerul *trans* al precalciferolului la nivelul legăturii 6—7 este tocmai tahisterolul, V. Trebuie subliniat, de asemenea, faptul că în precalciferolul format prin desfacerea

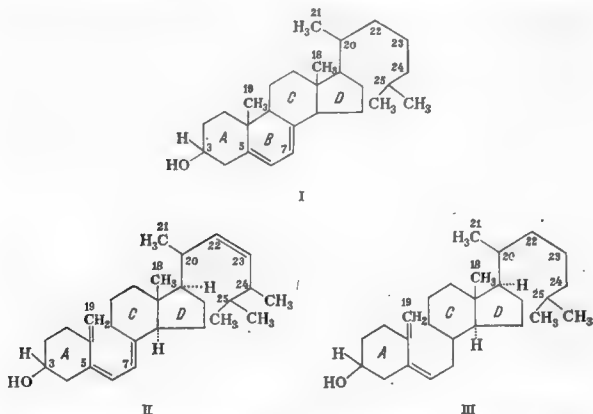


Fig. 174. Formulele structurale ale 7-dehidrocolesterolului, I, vitaminei D_2 , II și vitaminei D_3 , III.

ciclului B mai există încă radicalul metil din poziția 10. Trecerea precalciferolului în vitamină D_2 are loc prin încălzire la 60° și este reversibilă. Vitamina D_2 care ia naștere are la ambele legături duble configurația *cis*, rotindu-se însă în jurul legăturii duble 6—7 (structurile IIa și IIb fig. 176). În soluție structurile IIa și IIb sînt în echilibru ($IIa \rightleftharpoons IIb$), iar pe cale roentgenografică s-a dovedit că numai forma IIb este cristalizată. Prin iradiere cu raze U.V. vitamina D se transformă în alcoolii nesaturați, numiți *toxisterol* și *suprasterol*, care sînt toxici și fără activitate vitaminică antirahitică.

Pe lângă vitaminele D_2 și D_3 , amintite mai sus, se cunosc și vitaminele antirahitice D_4 , D_5 , D_6 și D_7 . Ultimele patru vitamine antirahitice iau naștere prin iradierea cu raze U.V. a unor precursori (provitamine). Astfel, vitamina D_4 provine din 22-dihidroergosterol, I, vitamina D_5 din 7-dehidrositosterol, II, și vitamina D_6 din 7-dehidrostigmasterol, III. Vitamina D_7 a fost izolată din unele plante și din ficatul de pește. Avînd o grupare cetonă, $\lambda_{max} = 250 \text{ nm}$ și o structură analogă vitaminei D_3 , vitamina D_7 se mai numește „cetona 250₃”.

Figura 177 reprezintă provitaminele D_4 , D_5 și D_6 care se transformă în vitaminele respective prin deschiderea ciclului B și prin transformarea metilului din poziția 19 în metilen. În figura 178 sînt reprezentate vitaminele D_4 , D_5 , D_6 și D_7 .

Provitaminele și vitaminele D sînt substanțe naturale, existente în lapte, gălbenuș de ou, drojdie de bere și mai ales în ficatul peștilor marini,

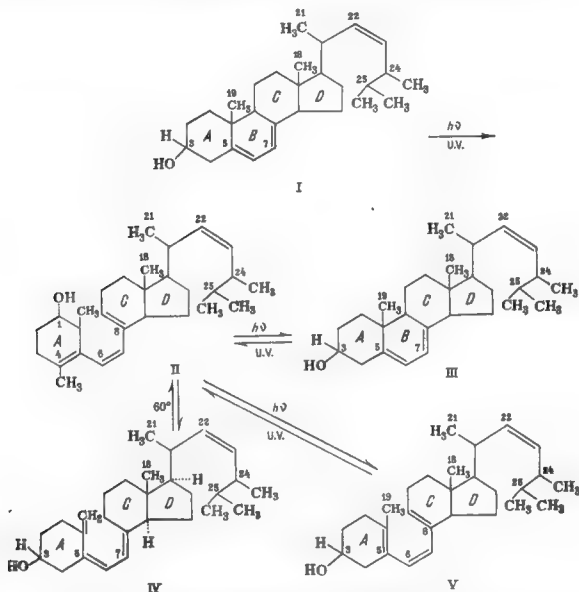


Fig. 175. Principalele etape ale iradierii ergosterolului cu raze U.V.

precum și în ficatul animalelor care consumă astfel de pești. Provitaminele D se găsesc, de asemenea, în ciupercile comestibile, iar provitamina D_3 în piele. Doza zilnică pentru copii sănătoși este de 400 U.I., unitatea internațională de vitamină D fiind cantitatea de vitamină echivalentă cu activitatea antirahitică a 0,025 μg calciferol.

Vitaminele D sînt liposolubile ca și vitaminele A . Vitaminele D intervin în metabolismul fosforului (v. rolul fosforului în organism, 13.1.4. și al calciului (v. rolul calciului în organism, 13.1.7.2).

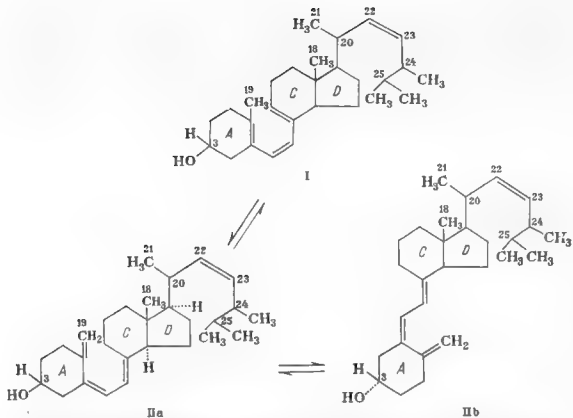


Fig. 176. Stări de echilibru între tahlisterol I și formele IIa și IIb ale vitaminei D_3 .

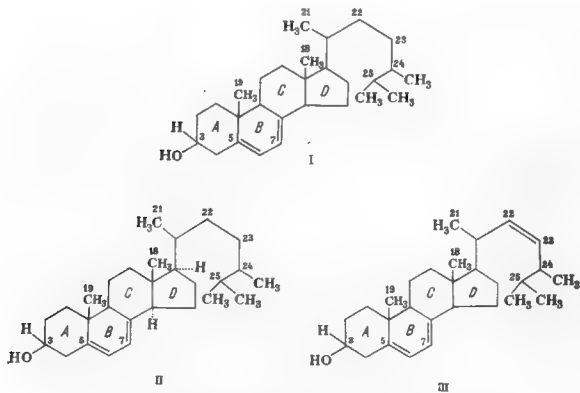
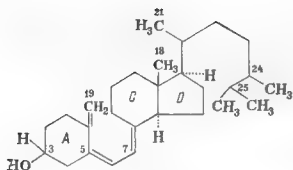
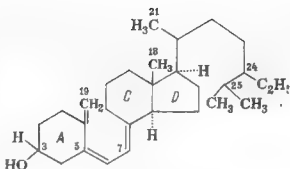


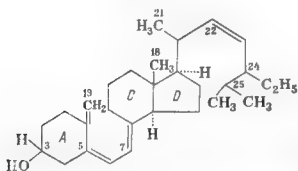
Fig. 177. Formulele structurale ale provitaminelor D_3 , D_5 și D_6 .



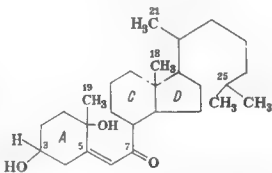
Vitamina D_4



Vitamina D_5



Vitamina D_6



Vitamina D_7 („cetona 250₉“)

Fig. 178. Formulele structurale ale vitaminelor D_4 , D_5 , D_6 și D_7 .

15.1.3.4. Hormoni steroidici

În grupul hormonilor steroidici intră: hormonii *sexuali* (hormoni estrogeni, gestageni și androgeni), hormonii *corticosuprarenali* (hormoni glucocorticosteroizi și mineralocorticosteroizi) și 17-*cetosteroizi*.

15.1.3.4.1. **Hormoni sexuali.** Aceste substanțe sînt sintetizate în ovar, testicul, placenta și cortexul glandelor suprarenale, de unde se răspîndesc în restul organismului prin intermediul singelui.

Hormonii sexuali se clasifică de obicei în două grupuri: hormoni sexuali *masculini* (androgeni) și hormoni sexuali *feminini* (estrogeni și gestageni). Această clasificare nu oglindește însă realitatea, deoarece în același organism, independent de sex, sînt sintetizați deopotrivă atît hormoni androgeni cît și estrogeni. Acest aspect este confirmat și de faptul că hormonii androgeni și estrogeni provin din *progesteronă* și derivații acesteia, precursorul progesteronei fiind colesterolul. Atît înrudirea hormonilor androgeni și estrogeni cît și analogia lor structurală se reflectă în figura 179.

15.1.3.4.1.1. *Hormoni androgeni.*¹ Astfel de hormoni sînt sintetizați atît în organismul masculilor, în celulele interstițiale von Leydig din testicul, cît și în organismul femelelor, în ovar. Hormonii androgeni, pe lîngă biosinteza lor gonadală, sînt sintetizați și în partea corticală a glandelor suprarenale.

¹ Androgen (gr. aner, andros, bărbat + gr. gennan, a produce).

Androsterona, $C_{19}H_{30}O_2$, este unul dintre hormonii androgeni izolați din urină. Este o *hidroxicetonă tetraciclică*, formula ei structurală fiind dată de A. Butenandt (1932) și confirmată de L. Ruzicka (1934) care a sintetizat-o, oxidind *epicolestanolul*¹ cu acid cromic (fig. 180). Androsterona provine de la hidrocarbura numită *androstan*, $C_{19}H_{32}$, și

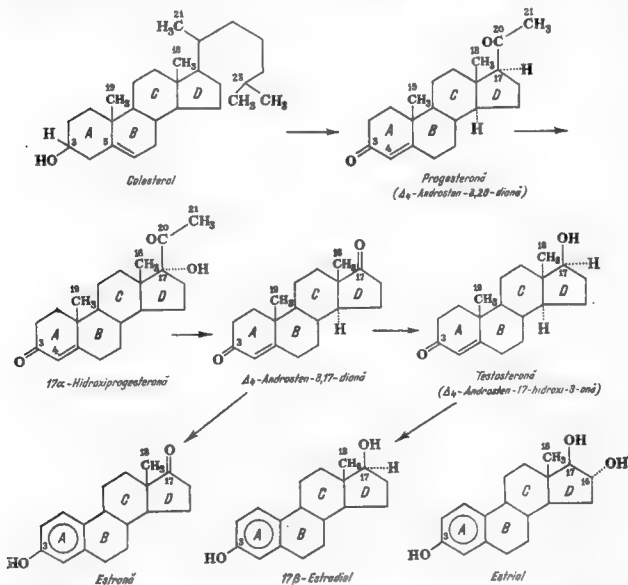


Fig. 179. Proveniența hormonilor androgeni și estrogeni din progesteronă.

are configurația colestanolului. Altfel spus face parte din seria *alo*, adică ciclurile A/B, B/C și C/D sînt în poziția *trans*, iar hidroxilul de la carbonul 3 este orientat în α , adică în *cis*.

Dehidroepiandrosterona (androstenolona), $C_{19}H_{28}O_2$ (fig. 181), izolată tot din urină (A. Butenandt, 1934), este de două ori mai puțin activă decît androsterona. Dehidroepiandrosterona are o legătură dublă în ciclul B, iar hidroxilul de la carbonul 3 este orientat în β , adică în *trans*.

¹ Prefixul *epi* desemnează steroizomerii în care hidroxilul de la carbonul 3 și hidrogenul de la carbonul 6 sînt orientați în α , adică în *cis*.

Testosterona, $C_{19}H_{28}O_2$, este cel mai activ dintre hormonii androgeni, fiind de aproape zece ori mai puternic decât androsterona. Din 100 kg de țesut testicular s-au extras în 1935 abia 10 mg de testosteronă pură. Acest hormon are un rol determinant în dezvoltarea organelor sexuale bărbătești, în manifestarea caracterelor sexuale secundare și în

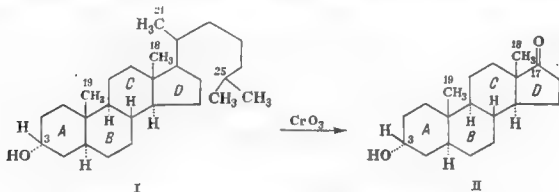


Fig. 180 Oxidarea epicoprostanolului I la androsteronă II.

spermatogeneză, precum și în menținerea unei stări psihice bune (tonus psihic). Intensifică anabolismul proteinelor și inhibă atât secreția gonadotrofinelor, secretate de lobul anterior al hipofizei, cât și cancerul mamar. De aceea testosterona se folosește atât în insuficiența testiculară cât și împotriva tulburărilor produse de *andropauză*¹ (climacteriu² viril). Este administrată bolnavilor sub forma unor esteri ca, de exemplu, *propionat de testosteronă*, $C_{19}H_{27}O-O-CO-CH_2-CH_3$, care acționează intens și imediat, și *acetat de testosteronă*, $C_{19}H_{27}O-O-CO-CH_3$, care acționează lent. *Fenilpropionatul de testosteronă*, $C_{19}H_{27}O-O-CO-(CH_2)_2-C_6H_5$, cunoscut sub numele de *steranabol*, acționează numai ca *anabolizant*.

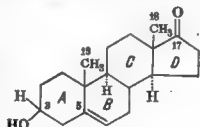


Fig. 181. Formula structurală a dehidroepiandrosteronei (androstenedionă).

15.1.3.4.1.2. Hormoni estrogeni. Acești hormoni sînt sintetizați în proporția cea mai mare în foliculii ovarieni de Graaf, de unde și numele de hormoni foliculari. Hormonii estrogeni sînt sintetizați și de celulele interstițiale ale ovarului, de testicul, de partea corticală a glandelor suprarenale, precum și de placenta în perioada gestației. În categoria hormonilor estrogeni, pe lângă estronă, estradiol și estriol (v. fig. 179), intră *ecvilina* și *ecvilenina* (fig. 182), numite astfel, deoarece au fost izolate din urina de iapă. Hormonii estrogeni în afară de ecvilină și ecvilenină, derivă de la estronă, iar toți hormonii estrogeni provin formal de la hidrocarbura numită *estratrien* (fig. 183). Principalii precursori ai hormonilor

¹ *Andropauza* (gr. *aner*, *andros* + lat. *pausa*, *pauză*) este perioada de involuție a funcției testiculare, în care se manifestă tulburări neurovegetative, urmate de stări psihice proaste (micșorarea tonusului psihic).

² *Climacteriu* (gr. *klimakter*, treaptă de scară) este de două feluri: masculin (*andropauză*) și feminin (*menopauză*).

estrogeni sînt : 3,17-androstendiona și testosterona. De la prima provine estrona și de la ultima 17 β -estradiolul (v. fig. 179).

Hormonii estrogeni intervin în metabolismul protidic, purinic, glucidic și hidromineral, precum și în procesul de osteogeneză. Hormonii estrogeni și substanțele sintetice cu acțiune estrogenă, ca, de exemplu, *difosfatul*

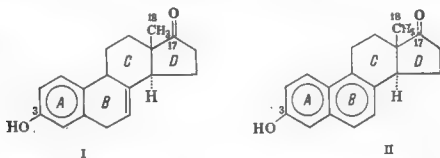


Fig. 182. Reprezentarea formulelor structurale ale ecvilinei I, și ecvileninei II.

de dietildihidroxistilben, I, și hexestrolul, II, (fig. 184) produc modificări la suprafața mucoasei uterine, în cadrul ciclului lunar numit *oestrus*. 17 β -Estradiolul este de 40 de ori mai activ decît epimerul său 17 α -estradiolul și mai activ decît estrona.

Activitatea hormonilor estrogeni sau a substanțelor sintetice cu acțiune estrogenă se determină cu ajutorul testului Allen și Doisy : dacă unei șoricioaice infantile căreia i-au fost scoase ovarele, i se injectează un hormon estrogen sau o substanță estrogenă sintetică, se constată manifestarea *oestrus*-ului.

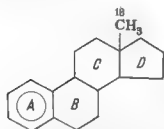


Fig. 183. Reprezentarea formulei structurale a estratrienolului.

15.1.3.4.1.3. *Hormoni gestageni*. Cel mai cunoscut dintre hormonii gestageni este progesterona (v. fig. 179). Acest hormon, numit și *hormonul luteal*, deoarece a fost izolat din *corpus luteum* (corpul galben din ovar), mai este cunoscut și sub numele de *hormon al maternității*, deoarece menține sarcina și evoluția ei normală prin mic-

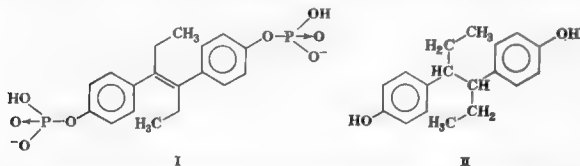


Fig. 184. Reprezentarea formulelor structurale ale difosfatului de dietildihidroxistilben I și hexestrolului II (dietildihidroxifeniletan).

șorarea acțiunii hormonului *hipotalamic* numit *ocitocină*¹. Progesterona este sintetizată, de asemenea, de placenta în timpul gestației și de partea corticală a glandelor suprarenale. Progesterona se formează după ovulație și, datorită ei, endometrul devine apt pentru *nidarea* (adăpostirea) și alimentarea ovulului. Pentru aceasta oestrus-ul, ovulația și secreția de către hipofiză a hormonului *luteinizant* (LH) sunt suprimate, avînd loc totodată și stimularea glandelor mamare prin intermediul *hormonului lactotrop* (mamotrop).

Ca structură chimică progesterona derivă de la hidrocarbura numită *pregnan* și se formează în organism din colesterol (fig. 185). Ca dovadă, după ingerare de colesterol marcat cu deuteriu, s-a determinat în urina femeilor gravide *pregnandiol* deuterat sub forma unui compus conjugat cu acid glucuronic.

15.1.3.4.2. Hormoni corticosuprarenali (corticosteroidi). Boala *Addison*, determinată de o subproducție de hormoni corticosteroidi, de regulă în urma unei infecții *tbc.*, se manifestă în principal prin tulburări în bilanțul apei și al electroliților (crește concentrația ionilor K^+ și scade cea a ionilor Na^+) (foamea de ioni Na^+), precum și prin modificări esențiale în metabolismul glucidic. Se constată totodată uremie, hipotensiune arterială, hiperpigmentarea (bronzarea) tegumentelor expuse la lumină, astenie și diaree. *Suprarenalectomia*, numită și *adrenectomie*, este *ablația* (extirparea) glandei suprarenale. Se practică unilateral și total în tumorile cortico- și medulosuprarenale; bilateral și subtotal în *sindromul suprarenometabolic* (*Cushing*); bilateral și total în arterioscleroza malignă și în anumite forme de cancer mamar, întreținute de hormoni estrogeni. În urma suprarenalectomiei se produc aceleași simptome ca în boala *Addison* și animalele suprarenalectomizate mor prin insuficiență cardiacă. Producerea hormonilor corticosteroidi este stimulată de *hormonul adrenocorticotrop* (ACTH), pe care-l secretă lobul anterior al hipofizei numit și *adenohipofiză* (gr. *aden*, glandă).

Toți hormonii corticosteroidi derivă de la substanța numită Δ_4 -*pregnen-21-ol-3,20-dionă* (fig. 186).

În funcție de modul în care acționează, hormonii corticosteroidi se clasifică în trei grupuri: hormoni *glicocorticosteroidi* care influențează metabolismul glucidic; hormoni *mineralocorticosteroidi* care reglează metabolismul hidromineral și hormoni *corticosteroidi sexuali*.

15.1.3.4.2.1. Hormoni glicocorticosteroidi. În acest grup intră, de exemplu: *cortizolul* (17-hidroxicorticosteronul), *cortizonul*, *corticosteronul* și *11-dehidrocorticosteronul* (fig. 187).

Hormonii glicocorticosteroidi oxigenați în pozițiile 11 și 17 produc o intensificare a metabolismului, determinînd între altele creșterea concentrației glucozei sanguine (hiperglicemie) și o scădere accentuată a *lipo-*

¹ Ocitocina (gr. *okys*, repede + gr. *tokos*, naștere) este un hormon polipeptidic, produs de hipotalamus și depozitat în lobul posterior al hipofizei. Acționează asupra musculaturii netede a uterului, pe care o contractă puternic, contribuind astfel atît la oprirea hemoragiilor uterine (menoragii și metroragii) cît și la declanșarea *travaliului uterin* în timpul nașterii.

genezei hepatice. Drept urmare, se produce un început de osteoporoză, deoarece cortizolul fiind antagonist al calciferolilor inhibă absorbția intestinală a ionilor Ca^{2+} din hrană.

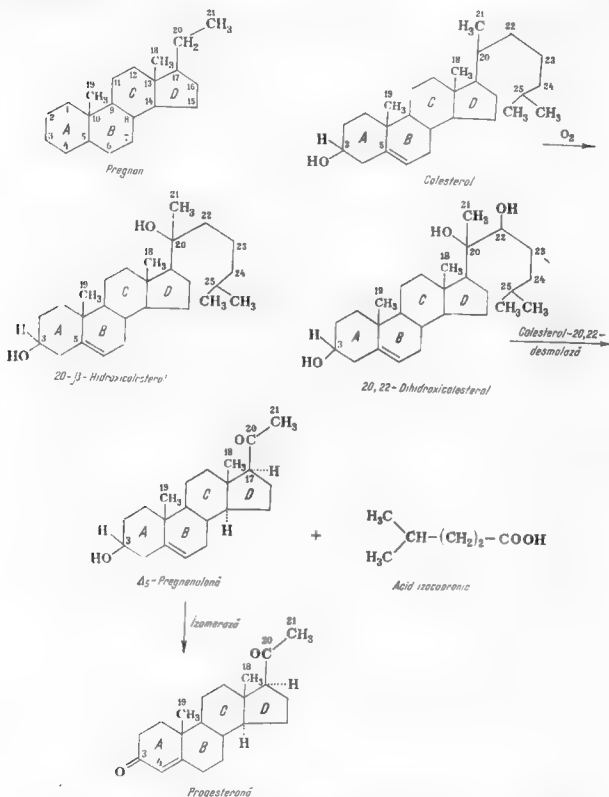


Fig. 185. Formula structurală a pregnanului și formarea în organism a progesteronei din colesterol.

15.1.3.4.2.2. *Hormoni mineralocorticosteroizi*. Se caracterizează prin lipsa hidroxililor sau a carbonililor din poziția 11. În acest grup intră: aldosteronul, 11-dezoxicorticosteronul și 11-dezoxicortizolul (fig. 188).

Cînd corticosuprarenala sintetizează hormoni mineralocorticosteroizi în cantități insuficiente, se produce un dezechilibru hidromineral, deoarece metabolismul apei, sodiului, potasiului și clorului este modificat. Deoarece reabsorbția la nivelul tubilor renali a apei și a ionilor amintiți este redusă foarte mult, se produce o deshidratare puternică a organismului. Hormonii mineralocorticosteroizi mențin constant echilibrul electrolitilor. Cel mai activ dintre acești hormoni este aldosteronul, activitatea sa în menținerea acestui echilibru fiind de 25 de ori mai mare decît a dezoxicorticosteronului. Aldosteronul determină reți-

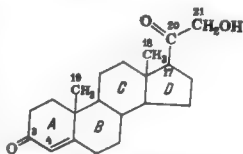
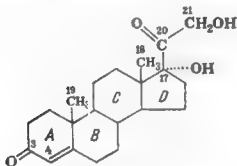
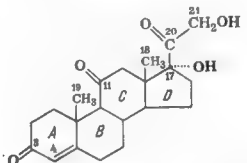


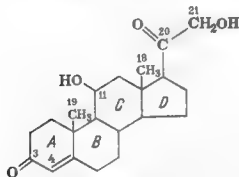
Fig. 186. Formula structurală a Δ_4 -pregnen-21-ol-3,20 -dionei.



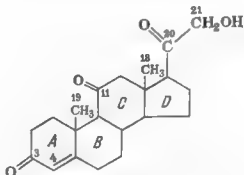
Cortizol
(Δ_4 -pregnen-17,21-diol-3,20-dionă)



Cortizon
(Δ_4 -pregnen-17,21-diol-3,11,20-trionă)



Corticosteron
(Δ_4 -pregnen-11,21-diol-3,20-dionă)



11-Dehidrocorticosteron
(Δ_4 -pregnen-21-ol-3,11,20-trionă)

Fig. 187 Principali glicocorticosteroizi.

nerea apei (edem) și a ionilor Na^+ (hipernatremie), precum și eliminarea din organism a ionilor K^+ (hipokaliemie).

Hipersecreția aldosteronului se numește *hiperaldosteronism* și este un sindrom în care echilibrul electrolitilor variază foarte mult. Cînd hiperaldosteronismul se datorește corticosuprarenalei, se numește *primar* (pri-

mitiv) sau *sindrom Conn*¹, iar când este determinat de îmbolnăvirea altor organe (hipertensiune arterială pe fond renal, ciroză hepatică etc.) hiperaldosteronismul se numește *secundar*.

Sindromul determinat de hipofuncția corticosuprarenalei se numește *aldosteronopenie* și se constată în boala *Addison*, iar prezența aldo-

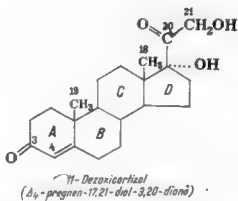
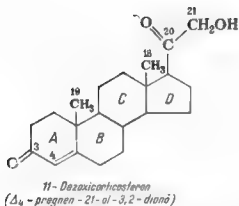
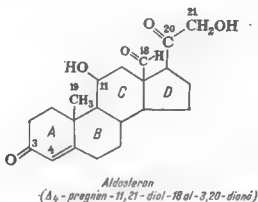


Fig. 188 Formulele structurale ale mineralocorticoizilor.

steronului în urină (2—7 $\mu\text{g}/24$ ore, în cazuri normale) poartă numele de *aldosteronurie*.

15.1.3.4.2.3. *Hormoni corticosteroizi cu implicații sexuale.* Corticosuprarenala sintetizează pe lângă hormonii săi specifici și hormoni corticosteroizi cu efecte sexuale. Deoarece efectul androgen este cel mai intens

¹ Sindromul *Conn* se caracterizează prin: hipertensiune arterială, hipokaliemie, alcaloză, polidipsie, poliurie, mai ales *noctur*, micșorarea forței musculare (cu sau fără cefalee intensă) care poate ajunge de obicei până la tetanie, deși calcemia este normală, iar bolnavii respectivi nu suportă substanțele saluretice. Hipokaliemia determină slăbirea forței musculare, tetania și unele modificări ale miocardului, observabile electrocardiografic. Prin polidipsie și poliurie acest sindrom se confundă adesea cu diabetul insipid. Spre deosebire însă de acesta, sindromul *Conn* se caracterizează printr-un volum urinar din 24 de ore care nu depășește 7 litri, în timp ce în diabetul insipid volumul urinar din același interval de timp este mult mai mare. Prin proba setei sau prin administrare de vasopresină (pitresină) diureza bolnavilor de diabet insipid se normalizează, în timp ce în cazul sindromului *Conn* aceasta rămâne neschimbată, iar urina în loc să-și mărească densitatea și să aibă reacție acidă, își micșorează densitatea și are o reacție neutră sau chiar bazică.

În sindromul *Conn* activitatea enzimei numită *renină* este normală sau scăzută, în timp ce în hiperaldosteronismul secundar activitatea acesteia este crescută.

dintre efectele acestor hormoni, hipersecreția lor amplifică cu precădere caracterele secundare masculine.

În acest grup hormonal intră *adrenosterona* și *11-hidroxiandrosterona* (fig. 189). În raport cu androsterona, adrenosterona este de circa 5 ori mai puțin androgenică. Adrenosterona și 11-hidroxiandrosterona produc retenția în organism a unor elemente (N, P, K, Na și Cl).

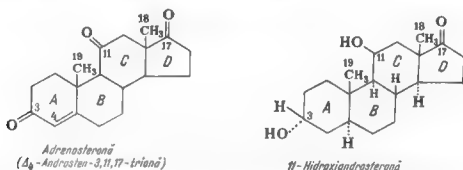


Fig. 189. Formulele structurale ale adrenosteronei și 11-hidroxiandrosteronei.

15.1.3.4.3. 17-Cetosteroizi. Aceste substanțe au o structură analogă hormonilor androgeni, formindu-se prin metabolizarea acestora. 17-Cetosteroizii cu hidroxilul de la carbonul 3 în poziția α formează esteri sulfoconjugați, spre deosebire de 17-cetosteroizii cu hidroxilul de la carbonul 3 în poziția β care dau esteri glucuronoconjugați. Ambele feluri de esteri

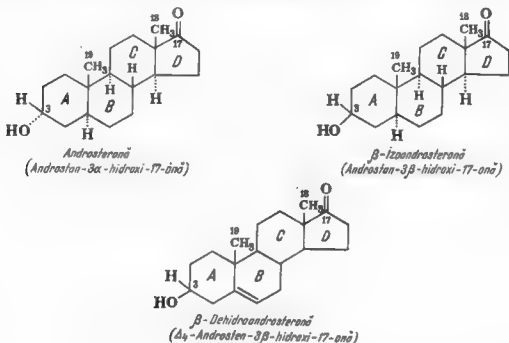


Fig. 190. Principali 17-cetosteroizi.

dizolvându-se în apă, 17-cetosteroizii sînt eliminați din organism pe cale renală. Demn de remarcat este faptul că, la oamenii sănătoși, din cantitatea totală de 17-cetosteroizi, sînt eliminați pe această cale 85—95% sub formă de esteri sulfoconjugați și restul sub formă de esteri glucuronoconjugați. Trebuie subliniat și faptul că în organismul femelelor 17-cetoste-

roizii provin numai din hormoni androgeni corticosuprarenali, în timp ce în organismul masculilor derivă din hormonii androgeni atît testiculari cît și corticosuprarenali. Dintre 17-cetosteroizi unii sînt androgeni și alții inactivi. Pe cale cromatografică (cromatografie pe coloană, pe hîrtie etc.) au fost izolați din urină următorii 17-cetosteroizi principali : α -androsterona, β -izoandrosterona și β -dehidroandrosterona (fig. 190).

16

COMPUȘI HIDROXILICI

În grupul compușilor hidroxilici intră *alcooolii*, ROH , *enolii*, $\text{R}-\text{CH}=\text{CHOH}$, și *fenolii*, ArOH .

16.1. ALCOOLII

După felul atomului de carbon legat de hidroxil, primar, secundar și terțiar, alcooolii sînt *primari*, $\text{R}-\text{CH}_2\text{OH}$, *secundari*, $\text{R}_2=\text{CHOH}$, și *terțieri* $\text{R}_3=\text{COH}$, iar, în funcție de numărul hidroxililor din moleculă, sînt monoli (monohidroxilici) ca, de exemplu, *metanolul*, CH_3OH , *etanolul*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, și *polioli* (polihidroxilici), cum sînt de exemplu, *etandiolul* (glicolul), $\text{HOH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$, *propantriolul* (glicerina), $\text{HOH}_2\text{C}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$, *butantetrolii* (eritritolii), $\text{HOH}_2\text{C}-\text{C}^*\text{HOH}-\text{C}^*\text{HOH}-\text{CH}_2\text{OH}$, *pentitolii*, $\text{HOH}_2\text{C}-(\text{C}^*\text{HOH})_3-\text{CH}_2\text{OH}$, *hexitolii*, $\text{HOH}_2\text{C}-(\text{C}^*\text{HOH})_4-\text{CH}_2\text{OH}$, ș.a.m.d. Cînd catena legată de hidroxil este *saturată*, *nesaturată* sau conține unul sau mai multe cicluri *aromatice*, alcooolii se numesc *saturați* (alcanoli și ciclanoli sau cicloli), *nesaturați* cu dublă legătură ca, de exemplu, $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$, cu triplă legătură, $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$ și respectiv *aromatici*, cum este, de exemplu *alcooolul benzilic*, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{OH}$.

Clasificarea alcooolilor în funcție de cele amintite mai sus este cuprinsă în tabela 46.

Din grupul monolilor cu însemnătate biologică fac parte : (+) citro-nelolul, geraniolul, nerolul, carvomentolul, mentolul, borneolul, fitolul, retinolul, neovitamina A, dehidroretinolul, criptoxantina, colesterolul, colestanolul, coprostanolul, ergosterolul, ergocalciferolul, stigmasterolul, 7-dehidrocolesterolul, vitamina D_2 , vitamina D_3 , lumisterolul, tahisterolul, provitaminele D_4 , D_5 , D_6 , precum și vitaminele corespunzătoare, despre care s-a amintit în 15.1. (Terpenoide); 15.1.2.1.2.1. (Vitamine A); 15.1.2.2. (Carotenoizi cu oxigen); 15.1.3. (Steroizi) și respectiv 15.1.3.3. (Vitamine D).

Dintre poliolii cu importanță biologică trebuie amintiți: zeaxantina (3,3'-dihidroxi- β -carotenul), $C_{40}H_{56}O_2$, astaxantina (3,3'-dihidroxi-4,4'-di-ceto- β -carotenul), $C_{40}H_{56}O_4$, despre care s-a vorbit în 15.1.2.2. (Carotenoizi cu oxigen). În grupul poliolilor intră: propantriolul (glicerolul sau glicerina), $HOH_2C-CHOH-CH_2OH$, *sfinzozina*, $CH_3-(CH_2)_{12}-CH=CH-CH(OH)-CH(NH_2)-CH_2OH$, eritritolii (butantetrolii sau tetritolii),

Tabela 46

Clasificarea alcoolilor

Alcoolii	Saturați	Alcanoli: $R-CH_2OH$
		Ciclanoli (ciclioli): cichlohexanhexoli, $C_6H_6(OH)_6$
	Nesaturați	<p>Cu legătură dublă: $R-CH=CH-CH_2OH$</p> <p>Cu legătură triplă: $R-C\equiv C-CH_2OH$</p>
	Aromatice	$Ar-CH_2OH$

$HOH_2C-C^*HOH-C^*HOH-CH_2OH$, *pentitolii*, $HOH_2C-(C^*HOH)_3-CH_2OH$, *hexitolii*, $HOH_2C-(C^*HOH)_4-CH_2OH$, *ciclohexandiolii* (*cis*- și *trans*-chinitolul), $C_6H_{10}(OH)_2$, *ciclohexanpentolii* (*quercitolii*), $C_6H_7(OH)_5$ și *ciclohexanhexolii* (*inozitolii*), $C_6H_6(OH)_6$.

Glicerina se obține industrial fie prin saponificarea trigliceridelor în cursul fabricării săpunului *a*, fie prin sinteză parțială pornindu-se de la propenă *b* (fig. 191):

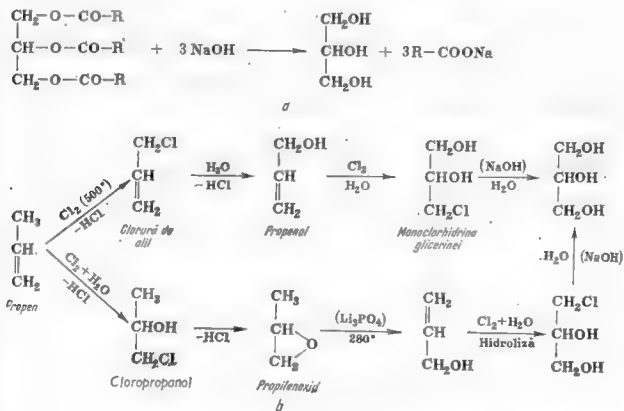
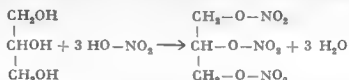


Fig. 191. Obținerea industrială a glicerinei:

a - prin saponificarea trigliceridelor; *b* - prin sinteză parțială plecând de la propen.

Glicerina este o substanță lichidă, incoloră, vâscoasă, cu gust dulce și solubilă în apă datorită caracterului hidrofil al hidroxililor din molecula acestui triol. Se utilizează în cosmetică, în industria farmaceutică, la fabricarea maselor plastice numite *gliptali* și a triazotatului de glicerind :



care este întrebuințat ca *vasodilatator coronarian* rapid în *cardiopatia ischemică* sub numele impropriu de *nitroglicerind* ; impregnat pe kieselgur sau pe fulmicoton (Alfred Nobel, 1867) se folosește ca exploziv sub numele de *dinamită* în minerit. Prin esterificarea glicerinei cu acizi grași superiori și acid fosforic $\text{O} \leftarrow \text{P}(\text{OH})_3$ rezultă *acizi fosfatidici* care sînt α -*fosfatidici* I și β -*fosfatidici* II, după poziția restului de acid fosforic în α și respectiv în β (fig. 192) :

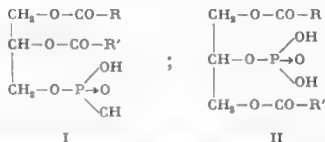


Fig. 192. Formulele structurale ale acizilor α -fosfatidici I și β -fosfatidici II.

Sfingozina, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CH}=\text{CH}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{OH}$, rezultă prin hidroliza *sfingomielinelor* (sfingofosfolipide) (fig. 193).

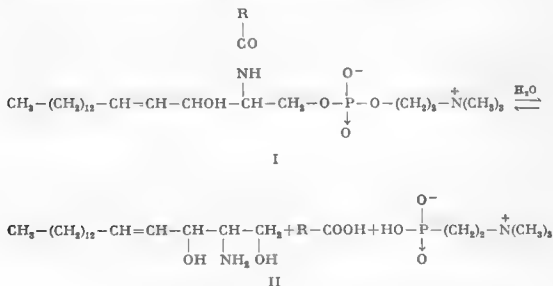


Fig 193. Obținerea sfingozinei II prin hidroliza sfingomielinelor I.

Despre eritritoli și izomeria lor optică s-a amintit în 14, Izomerie optică și în figura 141.

Pentitolii, $\text{HOH}_2\text{C}-(\text{C}^*\text{HOH})_3-\text{CH}_2\text{OH}$, au 3 C^* , dintre care atomii de carbon 2 și 4 sînt cu structură identică, manifestînd izomerie optică :

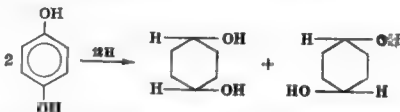


Fig. 194. Formarea amestecului de *cis*- și *trans*-chinito prin hidrogenarea catalitică a paradifenolului.

(+) și (–) *arabitolii* care provin prin reducerea *arabinozei*, precum și *xilitolul* și *adonitolul* care sînt inactivi prin compensație intramoleculară.

Hexitolii, $\text{HOH}_2\text{C}-(\text{C}^*\text{HOH})_4-\text{CH}_2\text{OH}$, au 4 C^* , dintre care 2 și 5, respectiv 3 și 4 sînt cu structuri identice. Dintre cei zece stereoizomeri posibili se cunosc (+) *manitolul*, (+) *sorbitolul*, (+) *iditolul* și *dulcitolul* inactiv, prin compensație intramoleculară, existenți în plante.

Tetrolii, pentolii și hexolii sînt cristalizați, solubili în apă și au gust dulce datorită numărului mare de hidroxili din molecule.

Ciclohexandiolii (*cis*-(*p.t.* = 100°) și *trans*-chinitolul (*p.t.* = 139°)), $\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{OH})_2$, rezultă prin hidrogenarea catalitică a *paradifenolului* numit și *hidrochinonă* (fig. 194).

Ciclohexanpentolii (quercitolii), $\text{C}_6\text{H}_7(\text{OH})_6$, se află în ghindă. Se prezintă în 10 stereoizomeri, dintre care 6 sînt racemici și 4 forme *mezo* (fig. 195) :

Ciclohexanhexolii (inozitolii), $\text{C}_6\text{H}_6(\text{OH})_6$, există în natură, obținându-se însă și prin hidrogenarea catalitică a *hexahidrowibenzenui* : $\text{C}_6(\text{OH})_6 + 3 \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6(\text{OH})_6$.

Există 8 inozitoli *cis-trans* (fig. 196). Formulele inozitolilor sînt simetrice în afară de cea a (\pm) inozitolului. (\pm) Inozitolul este amestecul

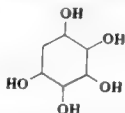


Fig. 195. Formula structurală a ciclohexanpentolului.

racemic al celor doi enantioмери : (+) inozitolul și (–) inozitolul care se află în plante ca eteri monometilici cu formula moleculară $\text{C}_6\text{H}_6(\text{OCH}_3)_6$.

Mezo-inozitolul (*p.t.* 225°) se află în țesutul muscular și, de aceea, se mai numește *myo-inozitol*, precum și în plante. Acest hexaciclol este

un *factor de creștere* (Bios I) pentru unele microorganisme ca, de exemplu, drojdia de bere. Sarea de Ca sau de Mg a esterului trifosforic al *mezo*-inozitolului se numește *fitină* și se folosește ca medicament tonifiant în convalescență. Ultimul inozitol, *scilo*-inozitolul, este tot optic inactiv și se găsește în ghindă, nuca de cocos și în rinichii rechinului.

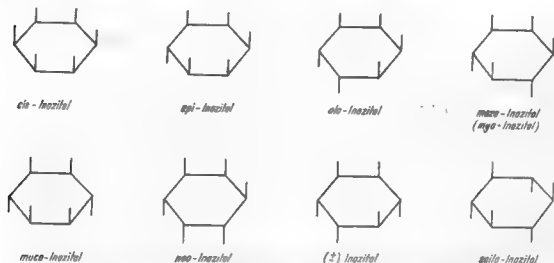
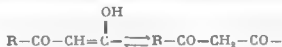


Fig. 196. Formulele structurale ale celor 8 izomeri *cis-trans* ai inozitolului.

16.2. ENOLI

Au formula generală $R-CH=CHOH$. Enolii, fiind instabili, se transformă în aldehide sau în cetone. De exemplu, *etenolul* (alcoolul vinilic), $CH_2=CHOH$, care este cel mai simplu dintre enoli, nu poate fi izolat, deoarece se transformă prin *tautomerizare* în *etanal* (aldehidă acetică): $CH_2=CHOH \rightarrow CH_3-CHO$.

Cînd la dubla legătură de care este legat hidroxilul HO se mai află alte grupări funcționale ca, de exemplu, gruparea carbonil $>CO$, carboxil $-COOH$, nitroil $-NO_2$ etc., enolul respectiv este mult mai stabil, avînd loc un echilibru între enolul respectiv și aldehida (sau cetona) formată:



Substanțele care diferă între ele prin poziția unui atom de H și a unei duble legături se numesc *tautomere*, iar trecerea reversibilă dintre ele poartă numele de *tautomerie ceto-enolică*.

16.3. FENOLI

Astfel de substanțe conțin unul sau mai mulți hidroxili legați de un ciclu benzenic. Fenolii, după numărul hidroxililor din moleculă, sînt *mono*-hidroxilici (monofenoli) și *poli*hidroxilici (polifenoli).

Fenolii se obțin fie prin topirea sărurilor acizilor aromatici sulfonici cu hidroxizi alcalini, fie prin diazotarea sărurilor de diazoniu (fig. 197 a și b).

Fenolii sînt cristalizați și au un miros neplăcut, caracteristic, spre deosebire de naftoli (α - și β -naftol) care sînt inodori. Solubilitatea în apă a fenolilor este mai mică decît a alcoolilor, iar în solvenți organici este mai mare, datorită restului benzenic care este hidrofob și organofil. Fenolii, avînd un caracter acid, dau cu hidroxizii alcalini săruri numite *fenoxizi* :

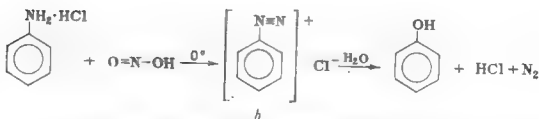
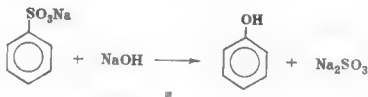


Fig. 197. Obținerea fenolului prin topirea benzensulfonatului de sodiu cu NaOH a și prin diazotarea sărurilor de diazoniu b.

care, prin tratare cu halogenoderivați, formează *eteri mici* :



Fenolul formează prin *clorurare* (fig. 198, a) un amestec de *orto-clorfenol* și *paraclorfenol*, 2, 4-diclorfenol și apoi 2, 4, 6-triclorfenol; prin *bromurare* (fig. 198, b) se formează un amestec de *ortobromfenol* și *parabromfenol*, 2,4-dibromfenol și la sfîrșit 2, 4, 6-tribromfenol care se prezintă sub forma unui precipitat alb (reacție de recunoaștere a fenolului).

Prin *nitrarea* fenolului se formează un amestec de *orto-nitrofenol* și *para-nitrofenol*, 2, 4-dinitrofenol și la sfîrșit 2, 4, 6-trinitrofenol (fig. 199). Acest trinitrofenol se numește și *acid picric*, deoarece caracterul său acid este mult amplificat de cele trei grupări nitro care, fiind *electronegative*, determină desprinderea hidrogenului hidroxilic ca proton.

16.3.1. FENOLI MONOHIDROXILICI

În acest grup intră estrona, 17- β -estradiolul, estriolul, ecvilina, ecvilenina, dietilhidroxistilbenul și hexestrolul, despre care s-a vorbit în 15.1.3.4.1.2., precum și *fenolii toluenului* numiți *crezoli* (ortocrezol, metacrezol și paracrezol), *timolul* (3-metil-6-izopropilfenolul) și izomerul său de poziție, numit *carvacrol* (2-metil-5-izopropilfenol) (fig. 200).

Timolul (*p.t.* 52°) se află în uleiul de *Thymus vulgaris* („cimbru adevărat” sau lămîioară) și este utilizat ca antiseptic.

Carvacrolul este lichid la temperatura obișnuită și se află în uleiul de chimion și de cimbru.

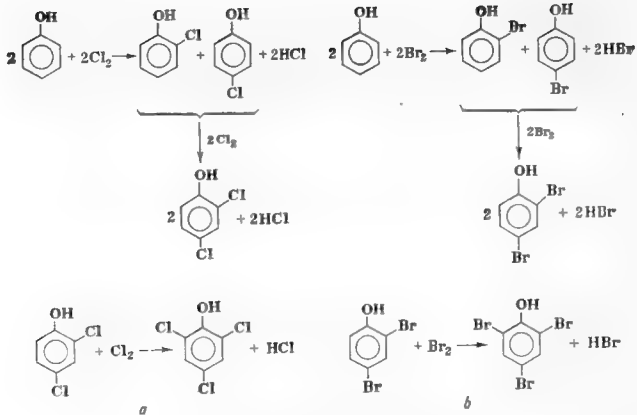


Fig. 198. Clorurarea și bromurarea fenolului:
a – clorurarea fenolului; *b* – bromurarea fenolului.

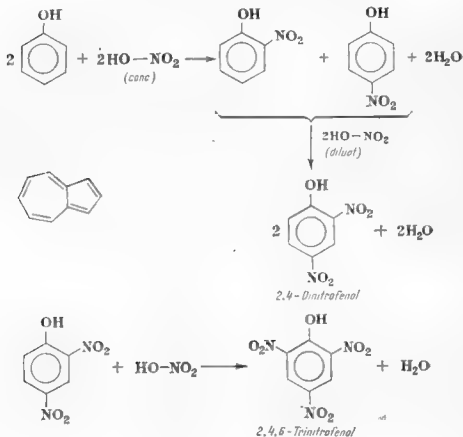


Fig. 199. Nitrarea fenolului.

Principalii fenoli polihidroxilici sînt *difenolii* : *pirocatehina*, *rezorcina* și *hidrochinona* ; *trifenolii* : *pirogallolul*, *floroglucina* și *hidroxihidrochinona* ; *tetrahidroxibenzenul*, *pentahidroxibenzenul* și *hexahidroxibenzenul* (fig. 201).

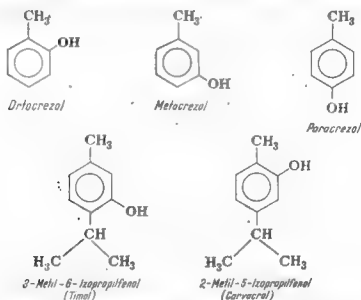


Fig. 200. Formulele structurale ale crezolilor, timolului și carvacrolului.

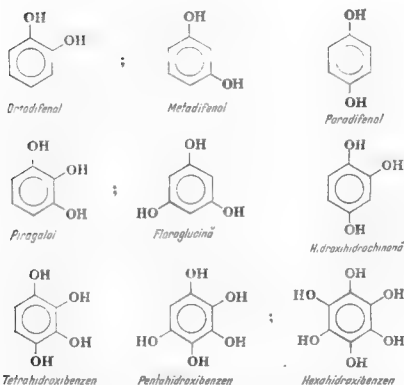
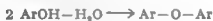
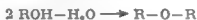


Fig. 201. Formulele structurale ale difenolilor, trifenolilor, tetrahidroxibenzenului, pentahidroxibenzenului și hexahidroxibenzenului.

ETERI

Molecula unui eter se obține formal prin eliminarea unei molecule de apă din două molecule de alcool, din două molecule de fenol sau dintr-o moleculă de alcool și una de fenol :



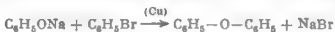
Eterii sînt : *alifatici*, $\text{R}-\text{O}-\text{R}$ sau $\text{R}-\text{O}-\text{R}'$, *aromatici*, $\text{Ar}-\text{O}-\text{Ar}$ și micști, $\text{R}-\text{O}-\text{Ar}$.

Dimetileterul, $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$, se obține prin metoda A. Williams (1850) din metoxid de sodiu CH_3ONa și iodură de metil CH_3I : $\text{CH}_3\text{ONa} + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow \text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3 + \text{NaI}$.

Dietileterul, $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$, rezultă prin' încălzirea etanolului cu H_2SO_4 (cataliză omogenă), fără a se depăși însă temperatura de 140° , cînd se formează etenă :



Difenileterul, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$, se obține prin metoda F. Ullmann (1905), încălzindu-se *fenoxid de sodiu*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$, uscat și bromură de fenil, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, la 210° în prezența cuprului pulverulent :



Eterii se formează și la trecerea vaporilor de alcool peste Al_2O_3 , TiO_2 , ThO_2 sau alaun încălziți la $200-300^\circ$ (cataliză eterogenă).

Eterii alcoolilor inferiori fierb mai jos decît alcoolii corespunzători, deoarece moleculele unui eter sînt neasociate între ele prin legături de hidrogen, ca în cazul alcoolilor. De exemplu, în timp ce CH_3OH și $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ fierb la 65° și respectiv 78° , $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$ și $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ fierb la -24° și respectiv 35° .

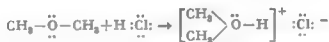
Eterii se caracterizează prin mirosul lor plăcut și solubilitatea lor în apă mult mai mică decît a alcoolilor. De exemplu, în timp ce $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ este miscibil cu apa în orice proporție, solubilitatea sa fiind 100%, $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ este de zece ori mai puțin solubil. Dietileterul anhidru se folosește ca mediu de reacție și ca solvent, deoarece este foarte stabil față de marea majoritate a reactivilor.

Pentru determinarea radicalilor : *metoxil* $\cdot\text{OCH}_3$ și *etoxil* $\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$ din eterii micști se folosește metoda Z e i s e l, adică eterii micști, $\text{Ar}-\text{O}-\text{R}$, sînt scindați de HI concentrat în fenoli și iodură de metil, respectiv iodură de etil care distilă și se dozează cu AgNO_3 :



Aceste reacții de scindare a eterilor micști sînt, de fapt, reacții de acidoliză. Menționăm că eterii aromatici $\text{Ar}-\text{O}-\text{Ar}$ nu dau reacția Zeisel.

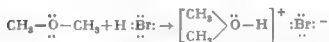
Eterii în contact cu aerul și în prezența luminii dau prin autooxidare *peroxizi* care explodează în timpul distilării. Peroxizii sînt îndepărtați, spălîndu-se eterul cu o soluție concentrată de FeSO_4 și păstrîndu-se apoi



Clorhidrat de dimetiloxoniu



Clorhidrat de dietiloxoniu



Bromhidrat de dimetiloxoniu



Bromhidrat de dietiloxoniu

Fig. 202. Formarea unor săruri de dimetil — și dietiloxoniu.

pe NaOH . Cu ajutorul unor *inhibitori* ca, de exemplu, *benzidina* autooxidarea poate fi întreruptă. Eterii se combină cu HCl sau HBr , dînd *săruri de oxoniu*. De exemplu, $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$ și $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ se combină cu HCl sau HBr , dînd *clorhidrați de dimetil-oxoniu* și *dietiloxoniu*, respectiv *bromhidrați de dimetiloxoniu* și *dietiloxoniu* (fig. 202). Aceste săruri se descompun la cald în eterii și hidracizii respectivi.

Principalii eteri sînt: *dietileterul*, *metilfenileterul*, *etilfenileterul*, *nerolina*, *nerolina nouă*, *guaiacolul*, *veratrolul*, *vanilina*, 3,3', 5,5'-*tetraiodironina* (tiroxina) și *eterii fenoli naturali*.

Dietileterul, $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$, se obține de regulă din $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ și H_2SO_4 sub 140° prin cataliză omogenă. De aceea dietileterul se mai numește în mod impropriu și eter sulfuric. Eterul etilic complet anhidrificat se numește *eter absolut*. Ca anhidrifant se utilizează de obicei sodiul metalic tăiat în formă de panglică pentru a avea o suprafață de contact cît mai mare cu apa care impurifică $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$. Dietileterul se utilizează în chimie ca solvent și mediu de reacție, iar în medicină ca anestezic și narcotic.

Metilfenileterul (anizolul), $\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-\text{CH}_3$, și **etilfenileterul** (fenetolul), $\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$, se obțin prin metoda **Williamson**:



Nerolina (metilnaftileterul sau eterul metilic al α -naftolului), $\text{C}_{10}\text{H}_7-\text{O}-\text{CH}_3$ (*p.t.* 72°) miroase a flori de portocal, în timp ce *etilnaftileterul*,

eterul etilic al α -naftolului, numit și nerolină nouă (p.t. 37°), miroase a flori de saieim. Pentru mirosul lor plăcut ambii eteri micști se utilizează în parfumerie.

Guaiacolul (eterul monometilic al pirocatehinei) (p.t. 31°) și **veratrolul** (eterul dimetilic al pirocatehinei) (p.t. 22,5°) sînt întrebuițați în tratamentul unor boli de plămîni.

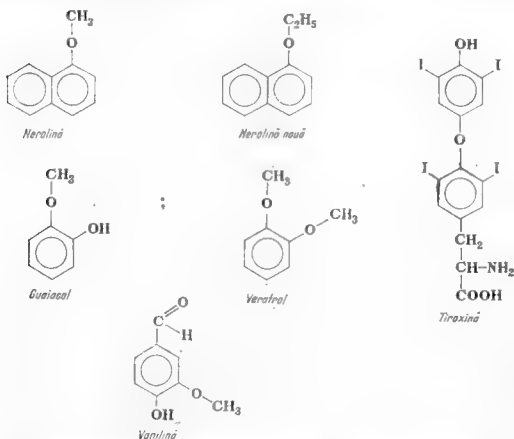


Fig. 203. Nerolinele, guaiacolul, veratrolul, vanilina și tiroxina.

Vanilina (parahidroxi-metametoxi-benzaldehidă) se află în proporție de 2% în fructul vaniliei.

Tiroxina (3,3', 5,5'-tetraiodtironina) se află în glanda tiroidă, unde intră ca parte prostetică în alcătuirea hormonului tiroidian numit tiroglobulină.

Figura 203 cuprinde formulele structurale ale nerolinelor, guaiacolului, veratrolului, vanilinei și tiroxinei.

Eterii fenoli naturali (fig. 204) se află în uleiurile esențiale, extrase din unele plante prin antrenare cu vapori de apă: *estragolul* din uleiul de tarhon, de anason etc. *anetolul* din uleiul de anason, de *anason stelat* etc. *eugenolul* din uleiul de cuișoare, de *Cinamomum Ceylanicum* etc. *izoeugenolul* din uleiul nucii de muscat și de *ylang-ylang*, *safrolul* din uleiul de sașafra și de camfor și *izosafrolul* din uleiul de *ylang-ylang*.

Eterii fenoli amintiți mai sus au o catenă laterală nesaturată, *alilică*, formată din trei atomi de carbon, și se folosesc în parfumerie.

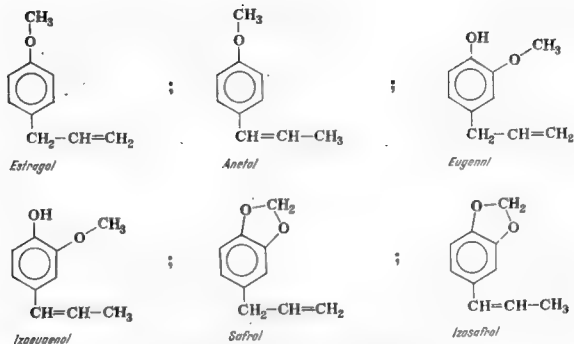


Fig. 204. Eteri fenoli naturali folosiți în parfumerie.

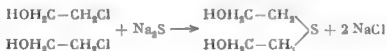
17.1. TIOETERI (SULFURI)

Se obțin prin interacțiunea chimică a halogenurilor de alchil cu sulfură disodică :

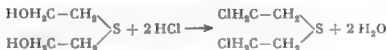


Tioeterii sînt lichide insolubile în apă care fierb mai sus decît eterii corespunzători. De exemplu, $\text{CH}_3\text{-S-CH}_3$ fierbe la 38° și $\text{C}_2\text{H}_5\text{-S-C}_2\text{H}_5$ la 91° , în timp ce $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$ fierbe la -24° și $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C}_2\text{H}_5$ la 35° .

Sulfura de bis- (β cloretil), **sulfura de etil diclorurată,** $(\text{ClCH}_2\text{-CH}_2)_2\text{S}$, cunoscută și sub numele de *iperită*, *gaz muștar*, *yperite*, *Lost*, se obține în reacția dintre *etilenclorhidrină* și *sulfură disodică*, cînd se formează *tiodiglicol* și *clorură de sodiu* :



Tiodiglicolul rezultat trece în *iperită* în prezența HCl concentrat :



Iperita este un lichid uleios care se dizolvă în grăsimi și solvenți organici. Datorită mirosului său se mai numește *gaz muștar*. *Iperita* a fost întrebuințată în primul război mondial în scopuri agresive (are acțiune vezicantă foarte puternică). Diferiți oxidanți ca, de exemplu,

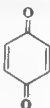
Aldehidele, după numărul grupărilor carbonil din moleculă sînt: *monoaldehide* și *dialdehide*. De exemplu, *metanalul*, *etanalul*, *propanalul* sînt monoaldehide și *etandialul* (glioaxalul), $\text{OHC}-\text{CHO}$, este dialdehidă.

Cetonele, în funcție de felul radicalilor legați de carbonil, sînt: *alifatică*, $\text{R}-\text{CO}-\text{R}$, *aromatrice*, $\text{Ar}-\text{CO}-\text{Ar}$ și *mixte*, $\text{R}-\text{CO}-\text{Ar}$. De exemplu, *acetona*, $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$, este o cetonă alifatică, *benzofenona*, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$, o cetonă aromatică și *acetofenona*, $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$, o cetonă mixtă. Cetonele, după numărul carbonililor din moleculă sînt: *monocetone*, ca acetona și benzofenona, de exemplu, și *dicetone* care sînt *alifatică* și *aromatrice* (chinone). *Diacetilul* (dimetilglioaxalul), $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CO}-\text{CH}_3$, este un exemplu de dicetonă alifatică, iar *ortobenzochinona* I, *parabenzochinona* II și *antrachinona* III sînt exemple de chinone.



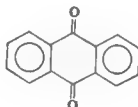
I

;



II

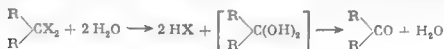
;



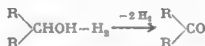
III

Aldehidele și cetonele se prepară prin:

— *Hidroliza halogenderivaților la același atom de C:*



— *Dehidrogenarea alcoolilor primari respectiv secundari:*



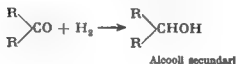
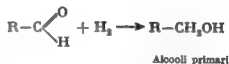
— *Adiția apei la alchine în mediu de H_2SO_4 și în prezența HgSO_4 drept catalizator (reacția K u c e r o v):*



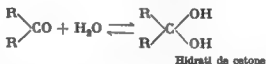
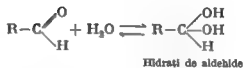
Aldehidele și cetonele inferioare sînt lichide la temperatura obișnuită, exceptînd $\text{H}-\text{CHO}$ care este gazoasă, iar aldehidele și cetonele superioare sînt solide. Neavînd legături de H intermoleculare, aldehidele și cetonele fierb mai jos decît alcoolii corespunzători.

Reacții de adiție :

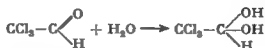
— *Adiția dihidrogenului :*



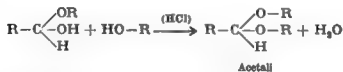
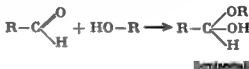
— *Adiția apei :*



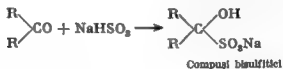
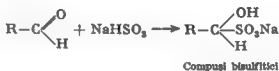
Adiția apei la *cloral* (aldehidă tricloraetică) este ireversibilă și se formează *hidrat de cloral* care se utilizează ca anestezic în fiziologia animalelor :



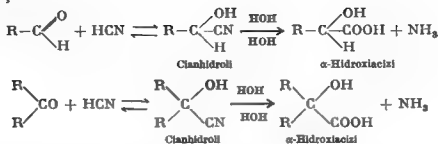
— *Adiția alcoolilor :*



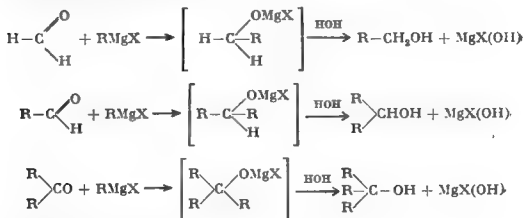
— *Adiția NaHSO₃ :*



— *Adiția HCN:*

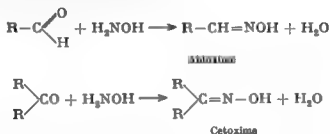


— *Adiția compuşilor Grignard:*

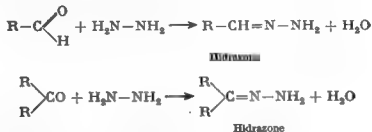


Reacții de condensare:

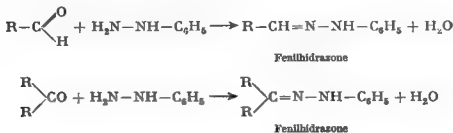
— *Condensarea cu hidroxilamină:*



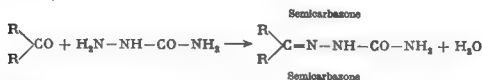
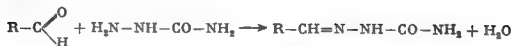
— *Condensarea cu hidrazină:*



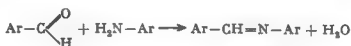
— *Condensarea cu fenilhidrazină:*



— Condensarea cu semicarbazidă:

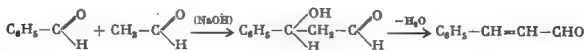


— Condensarea aldehidelor aromatice cu amine aromatice cu formare de azometine (baze Schiff):

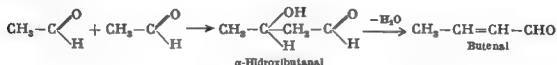


Das Schiff

— Condensarea aldehidei benzoice cu acetaldehida în mediu bazic se numește aldolizare de la numele aldolului (aldehidă-alcool) rezultat care trece în aldehidă cinamică (fenilpropenal):



— Condensarea a două molecule de acetaldehidă se numește **crotonizare** de la numele aldehidei crotonice rezultate, care se cunoaște și sub denumirea de **butenal**:

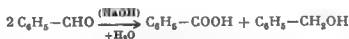


— Prin condensarea $\text{H}-\text{CHO}$ cu NH_3 se formează hexametilentetramină (urotropină):



Urotropina a fost sintetizată de A. M. B u t l e r o v și este folosită în medicină ca dezinfectant al căilor urinare.

— Prin reacție Cannizzaro se înțelege acea reacție redox (disproporționare), despre care s-a amintit în 1.3.2., în cursul căreia unele molecule de C_6H_5-CHO se oxidează la C_6H_5-COOH , pe seama altor molecule de benzaldehidă care sînt reduse în prezența $NaOH$ la $C_6H_5-CH_2OH$:



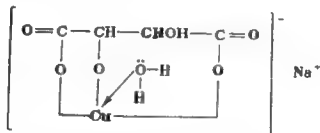
Chimistul rus **Țișcenko**, utilizând (1906) $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ca agent de condensare, a realizat disproportionarea catalitică și a aldehydelor

alifatic. Astfel, din $\text{CH}_3\text{—CHO}$ în prezența $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ se formează $\text{CH}_3\text{—COOC}_2\text{H}_5$:



În cazul alchidelor principalele reacții de identificare sînt reacțiile Fehling, Trommer și Tollens.

Pentru prima reacție se folosesc: reactivul Fehling I (soluție apoasă de CuSO_4) și reactivul Fehling II (soluție apoasă de tartrat dublu de potasiu și sodiu numit și sare Seignette, alcalinizată cu NaOH). La amestecarea celor doi reactivi se formează o combinație complexă, solubilă în apă, pe care o colorează în albastru:



și nu un precipitat albastru de $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Combinația complexă de mai sus, în care Cu este tetracoordinat, se descompune prin încălzire, rezultînd printre alte substanțe și CuO (negru). Dacă reacția de mai sus are loc în prezența unei alchide R—CHO , aceasta din urmă este oxidată la R—COOH pe seama CuO care este redus în același timp la Cu_2O (roșu-cărămiziu).

Reactivul Trommer este o soluție apoasă de CuSO_4 , alcalinizată cu NaOH , în care se formează compusul complex numit *tetrahidroxocuprat disodic*, $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{OH})_4]$. Prin încălzirea acestui complex rezultă între altele CuO . Dacă în prezența acestui reactiv se află o alchidă R—CHO , aceasta este oxidată la acid R—COOH pe seama CuO care este redus la Cu_2O .

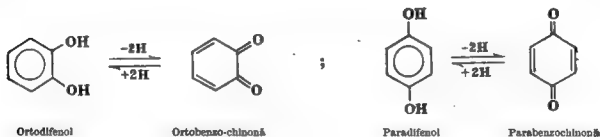
Reactivul Tollens este o soluție apoasă de *hidroxid diammino-argentic* $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2] \text{OH}$. Prin încălzirea acestui reactiv în prezența unei alchide aceasta este oxidată la acid carboxilic pe seama complexului de mai sus, care este redus la Ag metalic sub formă de oglindă.

Dintre monoalchidele cele mai însemnate sînt: *metanalul* (alchida formică), H—CHO , *etanalul* (alchida acetică), $\text{CH}_3\text{—CHO}$, *propenalul* (alchida acrilică, acroleina), $\text{CH}_2=\text{CH—CHO}$, și *alchida benzoică* (benzalchida), $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CHO}$, iar dintre dialchide *etandialul* (gloxalul), OHC—CHO , și *metilgloxalul* (alchida piruvică), $\text{CH}_3\text{—CO—CHO}$.

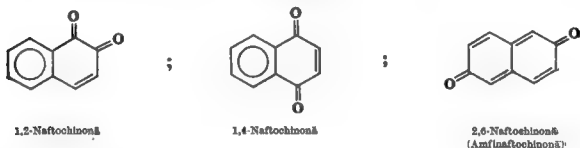
Dintre monocetone cele mai importante sînt: *propanona* (dimetilcetona), $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_3$, *acetofenona* (metilfenilcetona), $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO—CH}_3$, *cloracetofenona*, $\text{CH}_2\text{Cl—CO—C}_6\text{H}_5$ (gaz lacrimogen) și *benzofenona* (difetilcetona), $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO—C}_6\text{H}_5$.

Diacetilul (butandiona), $\text{CH}_3\text{—CO—CO—CH}_3$, este cea mai simplă dintre dicetonele alifactice și **dibenzilul**, $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO—CO—C}_6\text{H}_5$, care se formează prin oxidarea **benzoinei** $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO—CHOH—C}_6\text{H}_5$ este cea mai simplă dintre dicetonele aromatice.

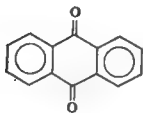
Chinonele sint, de asemenea, dicetone aromatice. **Ortodifenolul** și **paradifenolul**, fiind reactivi, cedează câte un atom de H din grupările HO, trecînd în așa-zisa **structură chinoidă**, care are numai 4 electroni π delocalizați; astfel se formează **ortobenzochinonă** și respectiv **parabenzochinonă**:



De la naftalină se cunosc 3 **naftochinone**:

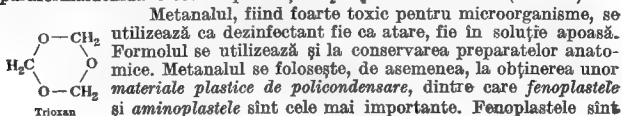


și de la antracen 4 antrachinone, dintre care cea mai însemnată este **antren-diona** (antrachinona):



utilizată la obținerea unor coloranți antrachinonici ca, de exemplu, **1,2-dihidroxiantrachinona** sau **alizarina** și **2,3-dihidroxiantrachinona** sau **histazarina**.

Metanalul, H—CHO , este un gaz cu miros înțepător care fierbe la -19° și se dizolvă în apă, dînd o soluție de 30—40% metanal, numită **formol** (formalină). Formolul este un amestec alcătuit din aldehydă formică, un hidrat, H—CH(OH)_2 , și polimeri hidratați, $\text{H—(CH}_2\text{O)}_n\text{—OH}$. Prin evaporarea formolului în vacuum (vid) rămîne **paraformaldehida**, $(\text{CH}_2\text{O})_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ în care $n = 10\text{—}15$. La cald paraformaldehida trece în prezența H_2SO_4 în **trioximetilen** (trioxan):



rășini formate prin policondensarea aldehidei formice cu fenoli, iar amino-plastele prin policondensarea aceleiași aldehide cu uree $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, *melamină*¹, anilină $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}_2$ și *cazeină*².

Fenoplastele se numesc și *bachelite*, după numele celui care le-a obținut (B a e c k e l a n d, 1907): bachelita *A* (rezolul), bachelita *B* (rezitolul) și bachelita *C* (rezita). Bachelitele servesc ca materiale izolante în electrotehnică și la confecționarea unor obiecte casnice (cutii, truse, ambalaje etc.)

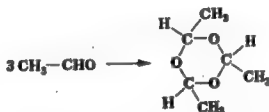
Anumite produse de policondensare aldehidă formică-fenol se utilizează ca rășini schimbătoare de ioni sub formă de *cationiți*, deoarece conțin grupe fenolice $\text{HO}-$, a căror aciditate este mult amplificată de grupe carboxil, sulfonice etc., legate de ciclurile aromatice. Cationiții și alte rășini schimbătoare de ioni numite *anioniți* se utilizează atît în chimia anorganică (la dedurizarea apei și separarea lantanidelor) cît și în chimia organică (la purificarea melasei), precum și în urologie (la eliminarea calculilor în calculoza renală).

Etanolul, CH_3-CHO , este un lichid incolor, cu miros înțepător (*p.f.* 21°) care se obține prin hidratarea catalitică a acetilenei (reacția K u c e r o v):



(Combinatul Chimic de la Ișalnița-Craiova și Uzinele chimice Rîșnov).

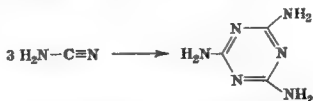
Ca și metanalul etanolul se trimerizează în prezența urmelor de acizi, dînd trimerul ciclic numit *paracetaldehidă*:



De subliniat este faptul că aldehidele aromatice și cetonele nu formează polimeri.

Benzaldehida, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHO}$, este un lichid incolor, uleios (*p.f.* 180°), cu miros de migdale amare care se află în simburii acestora sub forma gli-

¹ Melamina (triciantriamida), $(\text{H}_2\text{N}-\text{CN})_3$, se formează prin polimerizarea cianamidci $\text{H}_2\text{N}-\text{C} \equiv \text{N}$, cînd rezultă sub formă de trimer aromatic:



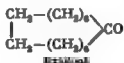
² Cazeina este cea mai însemnată *fosfoproteidă*. Se află în laptele de vacă sub formă de săruri de Ca, unde joacă rol de emulgator. Rășinile de cazeină se cunosc sub numele de *galalit* (gr. *gala*, *galaktos*, lapte + gr. *lithos*, piatră).

cozidei numite *amigdalină*¹. De fapt migdalele amare miros a benzaldehidă. Aldehida benzoică servește la fabricarea colorantului numit *verde malachit* și la parfumarea săpunului.

În organismul unor animale se află *cetone macrociclice*. Astfel, componenta principală a *cibetului*, secretat de *Viverra civeta* (pisica de cibet care trăiește în Etiopia) se numește *cibetonă*, iar componenta principală a moscului secretat de *Moschus moschiferus* (mosc) este cunoscută sub numele de *musconă*



Cetonele macrociclice de mai sus au fost obținute și prin sinteză (V. Prelog; A. Stoll) și se utilizează în parfumerie. Sub numele de



exaltonă se utilizează în parfumerie *ciclopentandecanona* obținută, de asemenea, pe cale sintetică, a cărei formulă structurală este reprezentată mai sus.

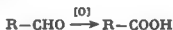
19

ACIZI CARBOXILICI

Gruparea carboxil, $-\text{COOH}$, este mixtă, fiind formată dintr-o grupare carbonil și o grupare hidroxil (*carbonil + hidroxil = carboxil*). După numărul carboxililor din moleculă, acizii carboxilici sînt *mono-* și *policarboxilici*. Tabela 47 cuprinde principalii acizi monocarboxilici saturați și tabela 48 principalii acizi *di-* și *policarboxilici*.

Acizii monocarboxilici saturați se obțin prin:

— *Oxidarea aldehydelor*:



¹Amigdalina (descoperită de Robiquet în 1830, sintetizată de R. Kuhn și independent de Haworth în 1924, se află în migdalele amare și în simburii de cireșe, prune, piersici, caise etc., de unde se extrage cu dietileter. Cristalizează în foițe (p.f. 215°) levogire. Prin hidroliză acidă o moleculă de amigdalină dă două molecule de (+) glucoză, una de $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHO}$ și una de HCN . Aceiași produși se formează din amigdalină sub acțiunea *emulsinei* care este, de fapt, un amestec de enzime, între care predomină β -glucozidaza. O enzimă din tubul digestiv al melcului hidrolizează amigdalina, dînd *gențiobioza*. Prin urmare, amigdalina naturală este β -gențiobiozida nitrilului acidului (—) mandelic.

— Oxidarea cetonelor :

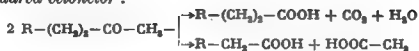


Tabela 47

Principalii acizi monocarboxilici saturați

Acizi cu catenă normală :		p · t, °C	p · f, °C 760 torr
Acid formic	H-COOH	+ 8,4	100,5
Acid acetic	CH ₃ -COOH	+ 16,6	118,2
Acid propionic	CH ₃ -CH ₂ -COOH	- 22	141,1
Acid butiric	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -COOH	- 7,9	163,5
Acid valerianic	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -COOH	- 34,5	186,3
Acid capronic	CH ₃ -(CH ₂) ₄ -COOH	- 3,9	206
Acid enantic	CH ₃ -(CH ₂) ₅ -COOH	- 7,5	223
Acid caprilic	CH ₃ -(CH ₂) ₆ -COOH	+ 16,3	240
Acid pelargonic	CH ₃ -(CH ₂) ₇ -COOH	12,3	255,6
Acid caprinic	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -COOH	31,3	270
Acid lauric	CH ₃ -(CH ₂) ₁₀ -COOH	44	299
Acid miristic	CH ₃ -(CH ₂) ₁₂ -COOH	54,4	122/1 torr
Acid palmitic	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -COOH	62,8	139/1 torr
Acid stearic	CH ₃ -(CH ₂) ₁₆ -COOH	70	160/1 torr
Acid arahic	CH ₃ -(CH ₂) ₁₈ -COOH	75,3	206/1 torr
Acid behenic	CH ₃ -(CH ₂) ₂₀ -COOH	80	306/60 torr
Acizi cu catenă ramificată :			
Acid izobutiric	(CH ₃) ₂ CH-COOH	- 47	154,3
Acid izovalerianic	(CH ₃) ₂ CH-CH ₂ -COOH	- 37,6	176,7
Acid metiletilacetic	CH ₃ CH(C ₂ H ₅)-COOH	-	177
Acid trimetilacetic	(CH ₃) ₃ C-COOH	+ 35,3	163,7
Acizi aromatici :			
Acid benzoic	C ₆ H ₅ -COOH	+ 121,7	249,2
Acid ortotoluic	CH ₃ -C ₆ H ₄ -COOH	104	259
Acid metatoluic	CH ₃ -C ₆ H ₄ -COOH	110	263
Acid paratoluic	CH ₃ -C ₆ H ₄ -COOH	180	275
Acid α-naftoic	C ₁₀ H ₇ -COOH	160	-
Acid β-naftoic	C ₁₀ H ₇ -COOH	184	-

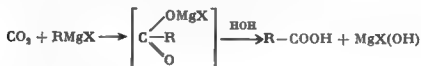
Principalii acizi di- și policarboxilici

Numele acidului	$p \cdot t, ^\circ\text{C}$	Solubilitatea în H_2O la 20° , în %	$K_1 \cdot 10^5$	$K_2 \cdot 10^5$
Acid oxalic $\text{HOOC}-\text{COOH}$	189,5	8,60	5 900	64
Acid malonic $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	135,6	73,50	149	2
Acid succinic $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$	185	5,80	6,40	3,30
Acid glutaric $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$	97,5	64	4,50	3,80
Acid adipic $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$	153	1,50	3,80	3,90
Acid pimelic $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$	105	5	3,30	3,80
Acid suberic $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$	140	0,16	3	4
Acid azelaic $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	108	0,24	2,80	4
Acid sebacic $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$	134	0,10		
Acid ftalic (o) $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$	213		121	
Acid izoftalic (m) $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$	300		28,70	
Acid tereftalic (p) $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$	f. înalt			
Acid hemimelitic (vic.) $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})_3$	anh. 185			
Acid trimelitic (asim.) $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})_3$	anh. 216			
Acid trimezic (sim.) $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})_3$	350			
Acid melitic $\text{C}_6(\text{COOH})_6$	288			

— Saponificarea nitrililor :



— Adiția compuşilor Grignard la CO_2 :



— Hidroliza esterilor



Acizii monocarboxilici saturați aciclici se mai numesc în mod impropriu *acizi grași*. Astfel de acizi sînt lichizi pînă la acidul lauric, care este primul dintre acizii grași în stare solidă. Moleculele acestor acizi se orientează la dizolvarea în apă cu carboxilul spre acest solvent (fig. 205). Solubilitatea lor în apă este maximă la primii trei acizi monocarboxilici saturați (formic, acetic, propionic) și se micșorează odată cu creșterea numărului

atomilor de C din moleculă pînă la $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$, la care este practic nulă. $\text{H}-\text{COOH}$ și CH_3-COOH au miros înțepător, acizii grași mijlocii (C_4-C_{10}) au un miros de transpirație, iar cei superiori sînt inodori. Figura 206 reprezintă așezarea în zigzag în rețeaua cristalină a atomilor de C din catena unui acid monocarboxilic saturat (A. Müller și S. H. Pipe, pe cale roentgenografică, 1938).

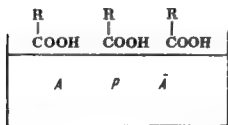


Fig. 205. Orientarea moleculelor acizilor monocarboxilici saturați cu gruparea carboxil spre apă.



Fig. 206. Așezarea în zigzag în rețeaua cristalină a atomilor de C din catena unui acid monocarboxilic saturat.

Moleculele acidului stearic sînt paralele între ele în rețeaua cristalină, ca în figura 207. Metilii sînt uniți între ei prin legături *van der Waals* și carboxilii prin legături de H. De aceea *clivajul* cristalelor de acid stearic are loc în *zona metililor*.

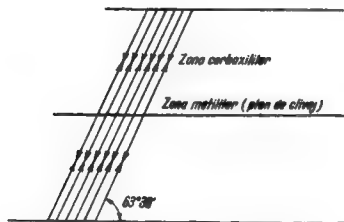


Fig. 207. Așezarea moleculelor acidului stearic în rețeaua sa cristalină.

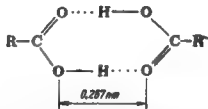


Fig. 208. Reprezentarea schematică a dimerului unui acid monocarboxilic saturat.

Punctele de fierbere ale acizilor carboxilici sînt anormal de ridicate tocmai datorită asocierii lor moleculare (dimerizare) prin legături de H intermoleculare: (fig. 208).



Acizii carboxilici în soluție apoasă sînt puțin ionizați, echilibrul protolitic fiind mult deplasat spre stînga:



Constanta de echilibru K a acestei reacții se numește *constantă de aciditate* și depinde exclusiv de temperatură. În locul ei se utilizează de obicei *constantă termodinamică de aciditate*, adică acea constantă de echilibru căreia i-au fost aplicate unele corecții, potrivit teoriei lui P. D e b y e și E. H ü c k e l privind electroliții tari¹. Corectarea amintită este neapărat necesară pentru ca abaterile constantei de aciditate K de la legea acțiunii maselor, determinate de interacțiunile electrice ale ionilor, să fie anihilate.

Constanta de aciditate K este folosită de obicei sub forma logaritmului ei negativ ($-\lg K = pK$) care se numește *exponent al acidității*.

Constantele termodinamice de aciditate la 25° ale $H-COOH$, CH_3-COOH și C_6H_5-COOH sint:

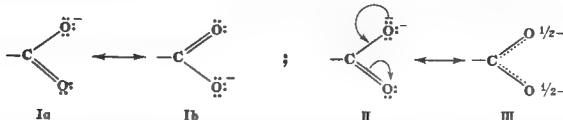
$$K_{H-COOH} = 17,7 \cdot 10^5, K_{CH_3-COOH} = 1,75 \cdot 10^5 \text{ și } K_{C_6H_5-COOH} = 6,3 \cdot 10^3.$$

Prin urmare, $H-COOH$ este mult mai tare decât omologii săi superiori, a căror tărie este în medie în jur de $1,3 \cdot 10^5$, iar C_6H_5-COOH și ceilalți acizi aromatici sint mai tari decât cei alifatici.

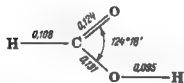
Dintre acizii dicarboxilici acizii oxalic și ftalic (*o*) sint cei mai tari (v. tab. 48).

19.1. REZONANȚA IONULUI DE CARBOXILAT

În ionul de carboxilat electronii și sarcina electrică sint distribuiți uniform. Acest fapt este reprezentat prin structurile limită (Ia și Ib) sau prin formulele II sau III :



Prin intermediul *metodei microundelor* care este cea mai exactă dintre metodele de măsurare a distanțelor interatomice, R. G. L e r n e r și colab. au determinat (1957) următoarele valori exprimate în nanometri în cazul moleculei de $H-COOH$:



Unghiul OCO este de $124^\circ 18'$ (mai mare decât valoarea teoretică 120°), datorită respingerii sterice dintre atomii de O, distanța dintre ei ($0,226 \text{ nm}$) fiind mai mică decât suma legăturilor *van der Waals*, iar unghiul CHO este de $107^\circ 48'$. Molecula respectivă este plană, deoarece bariera de energie a rotației grupei

$O-H$ în jurul legăturii $C-O$ fiind foarte mare (17 kcal/mol), rotația respectivă nu are loc.

¹ Conform acestei teorii orice ion — indiferent de tăria electrolitului din care provine — polarizează în jurul lui în soluție ioni de semn contrar.

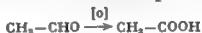
19.2. ACIZI MONOCARBOXILICI

Acidul formic, $\text{H}-\text{COOH}$, este un lichid incolor, cu miros înțepător, existent în furnici (de la care îi provine numele) în acele verzi de pin și brad, precum și în frunzele de urzică. Astfel se explică acțiunea lor iritantă asupra pielii. Este utilizat în tăbăcărie la decalcifierea pieilor și în industria textilă.

Acidul acetic, CH_3-COOH , format prin oxidarea enzimatică a $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ în prezența unor microorganisme din genul *Bacterium acidi*:



cînd se obține așa-numitul *oțet de vin*, prin distilarea uscată a lemnului cînd rezultă așa-zisul *oțet de lemn* sau din etanal prin oxidare:



în stare anhidră se numește acid acetic *glacial*, deoarece cristalizează la $16,6^\circ$ și se utilizează ca solvent în farmacie și la conservarea unor alimente (murături). Principalii acetati sînt cei de plumb și de aluminiu. De exemplu, *triacetatul de aluminiu*, $\text{Al}(\text{CH}_3-\text{COO})_3$, hidrolizabil, *diacetatul de aluminiu monobazic*, $\text{Al}(\text{CH}_3-\text{COO})_2(\text{OH})$, solubil în apă, și *acetatul de aluminiu dibazic* $\text{Al}(\text{CH}_3-\text{COO})(\text{OH})_2$, insolubil în acest solvent. Acești acetati se folosesc ca mordanți în vopsitorie și la *hidrofugarea* fibrelor în industria textilă.

Acidul n-butiric, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$, există în unt. Acizii capronic (C_6), caprilic (C_8), caprinic (C_{10}) se află în untul de vacă, de capră și respectiv de nucă de cocos, lauric (C_{12}) în fructele de *Laurus nobilis* (dafin), palmitic (C_{16}) și stearic (C_{18}) în *gliceride* sub formă de esteri simpli sau miești ai glicerolului.

Acidul pelargonic, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$, din uleiul de *Pelargonium roseum* (mușcată) este cel mai însemnat dintre acizii cu catenă normală dar cu număr impar de atomi de C.

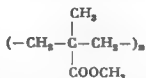
Acidul i-butiric, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{COOH}$, există în rădăcina de *Arnica montana* și acidul *i-valerianic*, $(\text{CH}_3)_3\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$, în rădăcinile de *Valeriana officinalis* (odolean) și de *Angelica arangelica* (anghelică); ultimul acid este utilizat împotriva unor tulburări cardiace.

Acidul benzoic, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{COOH}$, se utilizează în dermatologie, iar benzoatul de sodiu, $\text{Na}(\text{C}_6\text{H}_5-\text{COO})$ în medicină și drept conservant alimentar.

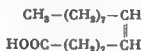
Din grupul acizilor monocarboxilici *nesaturați* fac parte: acidul *acrilic* (propenoic), $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$, acizii *crotonici* (*cis* și *trans*):



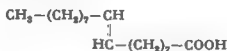
acidul *metacrilic* (metilacrilic), $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$, al cărui ester metilic se prezintă sub forma unui polimer macromolecular filiform numit *polimetacrilat de metil* (*plexiglass* sau *sticlă plexi*)



acizii 9-octadecenoici (*cis* și *trans*) acidul *oleic*, lichid (*cis*):



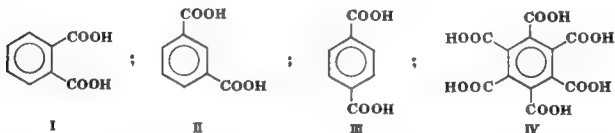
și acidul *elaidinic*, solid (*trans*):



19.3. ACIZI DICARBOXILICI

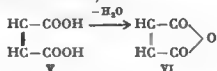
Dintre acizii dicarboxilici amintim: acidul *oxalic*, $\text{HOOC}-\text{COOH}$. H_2O , existent liber în *Aspergillus niger* și sub formă de *oxalat acid de potasiu*, KHC_2O_4 , în *Rumex acetosa* (măcriș) și *Oxalis acetosella* (măcrișul iepurelui). Oxalații alimentari se depun în rinichi în calculoza renală oxalică sub formă de calculi renali. Eliminarea acestor calculi se face de obicei prin dizolvarea lor cu ajutorul unor ape minerale (Olănești, Căciulata, Călimănești etc.), al unor rășini schimbătoare de ioni și al unor medicamente (nefrolit, cistenal, rovatinec etc.) sau în ultimă instanță pe cale chirurgicală; acidul *malonic*, $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ și acidul *succinic*, $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$, existent în chihlimbar (succinum) și în organismul animal, unde ia parte la ciclul *Krebs*¹ (ciclul acidului citric sau al citratului) împreună cu alți acizi (*citric*, *izocitric*, *oxalilsuccinic*, *α-cetoglutaric*, *fumaric* și *malic*).

Din grupul acizilor di- și policarboxilici aromatici amintim acizii *ftalic*, I, *izoftalic*, II, *tereftalic*, III, și *melitic*, IV:

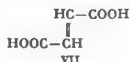


¹ Ciclul *Krebs* reprezintă *placa turnantă* a metabolismului atât în privința oxidării finale a principiilor alimentare cât și în ceea ce privește funcțiile de sinteză. Pentru declanșarea acestui ciclu este necesar acidul acetic activat (acetil-coenzima A).

iar din grupul acizilor dicarboxilici nesaturați fac parte: acidul *maleic* (*cis*), V, care dă anhidridă maleică, VI:



și acidul *fumaric* (*trans*), VII, care nu se anhidrifică datorită unui *impediment steric* (distanța mare dintre carboxili):



Menționăm că despre acizii oleici, elaidiiniici, maleici și fumarici s-a amintit și în 14., Izomerie geometrică.

20

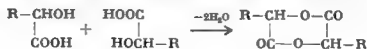
HIDROXIACIZI

În acest grup intră *acizii alcoolici* și *acizii fenolici*.

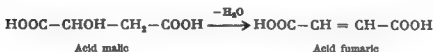
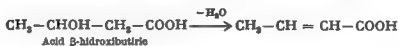
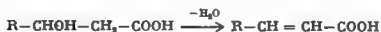
20.1. ACIZI ALCOOLICI

După numărul hidroxililor și carboxililor din moleculele lor acizii alcoolici sînt: *monohidroxiacizi monocarboxilici*, ca acidul *hidroxiacetic* (glicolic), $\text{HOH}_2\text{C}-\text{COOH}$, și acidul α -*hidroxipropionic* (lactic), $\text{CH}_3-\text{C}^*\text{HOH}-\text{COOH}$, *monohidroxiacizi dicarboxilici*, ca acidul *hidroxisuccinic* (malic), $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{C}^*\text{HOH}-\text{COOH}$, *polihidroxiacizi monocarboxilici* (aldonici), ca acidul *dihidroxipropionic* (glicerici), $\text{HOH}_2\text{C}-\text{C}^*\text{HOH}-\text{COOH}$, și compuși analogi superiori, ca $\text{HOH}_2\text{C}-(\text{C}^*\text{HOH})_n-\text{COOH}$, *dihidroxiacizi dicarboxilici*, ca acidul *dihidroxisuccinic* (tartric), $\text{HOOC}-\text{C}^*\text{HOH}-\text{C}^*\text{HOH}-\text{COOH}$, *tetrahidroxiacizi dicarboxilici*, ca *acizii zaharici*, $\text{HOOC}-(\text{C}^*\text{HOH})_4-\text{COOH}$ etc.

Cei mai mulți dintre acizii alcoolici sînt cristalizați și ușor solubili în apă. Prin distilare α -hidroxiacizii formează *lactide* și apă:



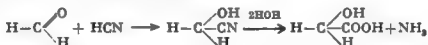
iar β -hidroxiacizii prin încălzire în prezența H_2SO_4 dau *acizi nesaturați* și apă :



Acidul hidroxibutirie, (glicolic), $HOH_2C-COOH$, existent în struguri necopți și mai ales în sfeclă, se obține pe cale sintetică prin hidroliza *acidului monocloracetic* :



sau prin aditia HCN la aldehida formică :

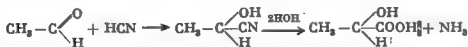


Acidul hidroxiopropionic (lactic), $CH_3-C^*HOH-COOH$, avînd un C^* , se prezintă în doi antipozi optic activi : acidul $D(+)$ lactic (dextrogir) și acidul $D(-)$ lactic (levogir), precum și forma racemică $D(+)$, numită și acid lactic de fermentație. Acesta din urmă este optic inactiv prin compensație intermoleculară și se formează din glucoză, zaharoză, lactoză etc. sub acțiunea enzimelor pe care le produc bacteriile de acid lactic (*Bacillus acidilactis* și *Bacillus delbrückii*). Forma racemică există, de asemenea, în lapte acru (Scheele, 1780), varză acră și murături. Glucoza fermentează conform ecuației :



care reprezintă global fermentația lactică a acestei monozaharide.

Acidul $D(\pm)$ lactic (*p.t.* 18°) se obține și prin aditia HCN la CH_3-CHO :



Acidul $L(+)$ lactic există în zeama de carne (Berzelius, 1808).

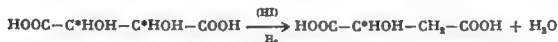
Acidul β -hidroxibutirie, $CH_3-C^*HOH-CH_2-COOH$, avînd un C^* , se prezintă în doi antipozi optic activi și o formă racemică. Antipodul lui levogir există alături de acidul β -cetobutiric (acetilacetic), $CH_3-CO-CH_2-COOH$, în urina bolnavilor de diabet zaharat.

Acidul ricinoleic, $CH_3-(CH_2)_5-CHOH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$, se formează prin saponificarea uleiului de ricin, fiind unicul hidroxiacid din uleiurile vegetale.

Acidul mandelic (α -hidroxifenilacetic), $C_6H_5-C^*HOH-COOH$, avînd un C^* , se prezintă în doi antipozi optic activi și o formă racemică: acidul (+) mandelic, acidul (–) mandelic și acidul (\pm) mandelic. Glicozida numită amigdalină din migdalele amare este – după cum s-a amintit în 18, Benzaldehida, o combinație între gentiobioză și cianhidrolul acidului (–) mandelic.

Acidul hidroxisuccinic (malic), $HOOC-C^*HOH-CH_2-COOH$, avînd un C^* , se prezintă în doi antipozi optic activi și o formă racemică.

Acidul (+) malic se obține fie prin scindarea acidului (\pm) malic cu ajutorul sărurilor *diastereoizomere*, ca de exemplu *sarea de cinconină*, prin reducerea acidului (+) tartric la 130° cu HI:



sau prin acțiunea *fumarazei* asupra acidului fumaric sau maleic:



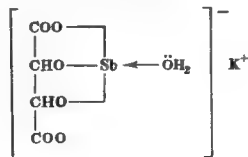
Acidul (–) malic există în fructele necoapte (mere, agrișe), în fructele de *Sorbus aucuparia* (scorș de munte) etc.

Acidul dihidroxisuccinic (tartric), $HOOC-C^*HOH-C^*HOH-COOH$, avînd doi C^* cu structură identică, se prezintă în patru forme stereoizomere: doi enantiomeri: acidul (+) tartric și acidul (–) tartric, acidul (\pm) tartric (racemic) și acidul *mezotartric*, inactiv prin compensație intramoleculară.

Acidul (+) tartric se obține industrial din tartrat acid de potasiu, $KHC_4H_4O_6$ (tartru, tirighie, weinstein, piatră de vin).

Acidul (+) tartric și acidul (\pm) tartric se află în vin. Acidul (–) tartric se obține din cel racemic prin scindare cu ajutorul metodelor generale amintite. Acest antipod cristalizează cu două molecule de H_2O .

Acidul tartric se folosește în industria alimentară și în vopsitoria textilă. Sărurile lui se numesc tartrați. În afară de tartratul acid de K, amintit mai sus, principalii tartrați sînt: (+) *tartratul de potasiu*, $K_2C_4H_4O_6 \cdot 1/2H_2O$, (+) *tartratul de potasiu și sodiu*, $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ (sare *Seignette*), (+) *tartratul de sodiu și amoniu*, $NaNH_4C_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$, *tartratul de calciu*, $CaC_4H_4O_6 \cdot H_2O$, și *tartratul de potasiu și antimonil* (emeticul), utilizat ca *vomitiv* în medicină:

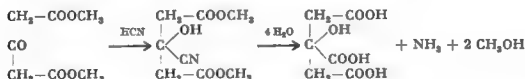


Acidul hidroxitricarbalilic (citric) :

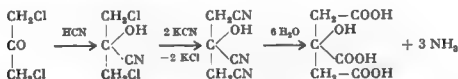
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{---COOH} \\ | \\ \text{C} \text{---} \text{OH} \\ | \\ \text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{---COOH} \end{array}$
 există până la 10 % în zeama de lămie, în coacăze, smeură, sfeclă, leguminoase. Se obține în prezent pe cale fermentativă utilizându-se drept substrat zahăr, zahăr invertit sau melasă și tulpini de *Citromyces* sau mucegaiuri din *Penicillium* și *Aspergillus*. Acest acid joacă un rol esențial în ciclul K r e b s despre care s-a amintit.

Structura acidului citric s-a dovedit prin sinteza acestui acid hidroxitricarboxilic, plecând de la :

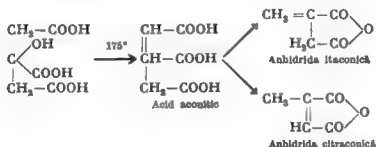
— *Esterul dimetilic al acidului acetondicarboxilic :*



— *Dicloroacetonă simetrică :*

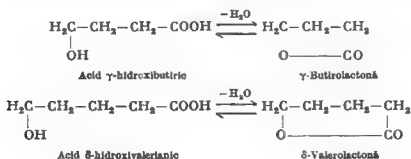


Acidul citric prin distilare uscată dă *anhidridă itaconică* și *anhidridă citraconică* (metilmaleică) :

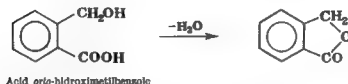
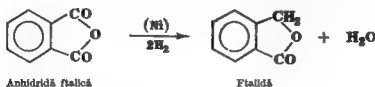


20.1.1. LACTONE

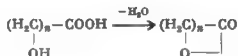
Esterii intramoleculari ciclici ai hidroxiacizilor se numesc *lactone*, cele mai stabile dintre acestea fiind γ - și δ -lactonele : γ -butirolactona :



Lactona acidului *orto*-hidroximetilbenzoic se numește *ftalidă* :



Lactonele inferioare sînt lichide solubile în apă. Lactonele *macro-*
ciclice, obținute pe cale sintetică, provin de la ω -hidroxiacizi cu 9—17 atomi
de C în moleculă :

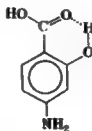
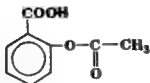
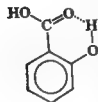


Lactonele macrociclice miros a mosc natural și se folosesc în parfumerie
Un exemplu de lactonă macrocică este *exaltolida*, adică lactona acidului
15-hidroxipentadecanoic, izolată din uleiul extras din rădăcina de *Angelica*
arhangelica (anghelică).

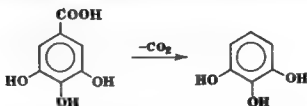
20.2. ACIZI FENOLICI

Principalii acizi fenolici sînt : acizii *orto*-, *meta*- și *para*-hidroxibenzoic,
galic și *meta*-galoilgalic (digalic).

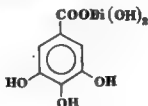
Acidul *orto*-hidroxibenzoic (salicilic) (*p.t.* 157°) are un ciclu chelatic
și există în florile de *Matricaria chamomilla* (mușețel),
Spirea ulmaria (crețuscă) etc. și sub formă de ester metilic
în unele uleiuri esențiale (cuișoare, tuberoze etc.). Acidul sa-
licilic se utilizează ca bactericid în dermatologie și la con-
servarea unor alimente. Salicilatul de metil este utilizat ca
antireumatic, acidul acetilsalicilic ca antipiretic și acidul
para-aminosalicilic (P.A.S) ca tuberculostatic.



Acidul galic (pirogaloicarboxilic) există în *gale* (gogoși de ristie), în coaja de stejar și în unele taninuri și prin decarboxilare trece în pirogalol :

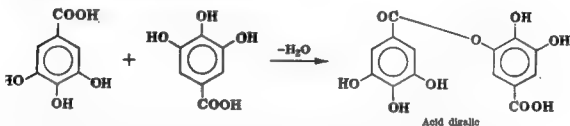


Galatul de Bi dibazie (dermatolul) :



este folosit în dermatologie.

Acidul meta-galoilgalic (digalic) :



este esterul acidului galic cu sine însuși și există în unele taninuri.

21

DERIVAȚI FUNCȚIONALI AI ACIZILOR CARBOXILICI ȘI AI ACIDULUI CARBONIC

21.1. HALOGENURI ALE ACIZILOR CARBOXILICI

Au formula generală $\text{R}-\text{COX}$ și cele mai însemnate sînt *clorurile*, $\text{R}-\text{COCl}$.

Clorurile acizilor carboxilici hidrolizează, dînd acizii respectivi :



reacționează cu săruri ale unor acizi carboxilici, formînd *anhidride* :



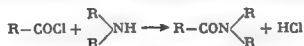
iar cu alcoolii dau *esteri* :



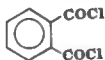
Clorurile acizilor carboxilici reacționează cu aminele primare și dau *amide monosubstituite* :



Iar cu aminele secundare (imine) formează *amide disubstituite* :

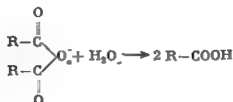


Principalele cloruri acide sînt : *clorura de acetil*, CH_3-COCl , *clorura de benzoil*, C_6H_5-COCl , *diclorura de oxalil* $ClOC-COCl$ și *diclorura de ftalil* :

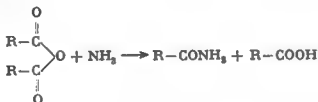


21.2. ANHIDRIDE ACIDE

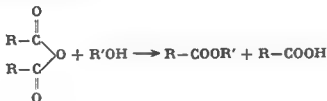
Au formula generală $R-CO-O-CO-R$. Formează cu apa acizii respectivi :



cu NH_3 *amide* și *acizi* :



și cu alcoolii *esteri* și *acizi* :



Principalele anhidride acide sint : *anhidrida acetoformică*, $\text{H}-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$, *anhidrida acetică* $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$, *anhidrida maleică*, $\begin{array}{c} \text{HC}-\text{CO} \\ || \\ \text{HC}-\text{CO} \end{array} \text{O}$, *anhidrida succinică* (dihidromaleică) $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CO} \\ | \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CO} \end{array} \text{O}$, *anhidrida benzoică*, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$, și *anhidrida ftalică*,



21.3. DERIVAȚI FUNCȚIONALI AI ACIDULUI CARBONIC

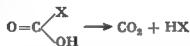
Acidul carbonic există exclusiv în soluția apoasă a CO_2 , în echilibru cu acest dioxid și cu ionii de *hidrogenocarbonat* și *carbonat* :



echilibrul chimic fiind deplasat spre stînga. Acidul carbonic fiind dibazic, ar trebui să aibă derivați atât *mono-* cît și *difuncționali*. Astfel, ar trebui să

existe, de exemplu, o *monohalogenură*, $\text{O}=\text{C} \begin{array}{l} \text{X} \\ \text{OH} \end{array}$ cît și o *dihalogenură*

$\text{O}=\text{C} \begin{array}{l} \text{X} \\ \text{X} \end{array}$. Monohalogenura, fiind foarte instabilă, se descompune chiar în momentul formării :

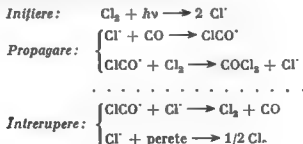


21.3.1. HALOGENURI ȘI ESTERI AI ACIDULUI CARBONIC

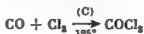
Diclorura de carbonil (fosgenul), COCl_2 , ia naștere în cursul reacției fotochimice dintre oxidul de carbon și diclor (la temperatura obișnuită și la lumină) :



Pe baza măsurării *randamentului cuantic* al reacției de mai sus s-a conchis că această reacție este înălțăuită :



CO se combină cu Cl_2 chiar la întuneric dar la 125° , în prezența cărbunelui activat drept catalizator :



Fosgenul este gazos (p.f. $7,6^\circ$), hidrolizează :



cu NH_3 dă *clorură de carbamil* (clorură de uree) :



iar cu $\text{R}-\text{NH}_2$ și $\begin{matrix} \text{R} \\ \diagup \\ \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{matrix}$ reacționează în mod analog :



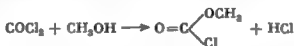
Fosgenul miroase a fin umed și este foarte toxic. Toxicitatea acestei dicloruri se datorește faptului că mărește mult permeabilitatea membranei pulmonare pentru apa din plasma sanguină și, drept urmare, plămînii fiind invadați de apă, se produce *edem pulmonar* care cauzează moartea.

Difluorura de carbonil, COF_2 , este gazoasă, **dibromura de carbonil**, COBr_2 , lichidă, iar **diiodura de carbonil**, COI_2 , nu există fiind foarte instabilă : $\text{COI}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{I}_2$.

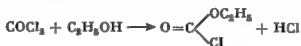
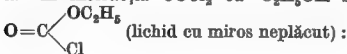
21.3.2. ESTERI AI ACIDULUI CARBONIC

Monoesterii acidului carbonic (esterii acizi), $\text{CO}(\text{OR})(\text{OH})$, există numai în soluție.

Cînd COCl_2 reacționează cu CH_3OH se formează *cloroformiat de metil* (lichid cu miros neplăcut) :

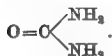


iar în interacția COCl_2 cu $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ se obține *cloroformiat de etil*,



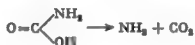
Esterul dinamic al acidului carbonic, $\text{CO}_3(\text{CH}_3)_2$, și **esterul dietilic al acidului carbonic**, $\text{CO}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ sînt lichide plăcut mirositoare, iar **esterul difenilic al acidului carbonic**, $\text{CO}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, este cristalizat.

De la H_2CO_3 se cunosc: *monoamida acidului carbonic*, numită și *acid carbamic*, $\text{O}=\text{C}\begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{OH} \end{matrix}$, și *diamida acidului carbonic*, numită și *uree*,

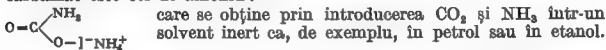


21.3.3.1. Acid carbamic

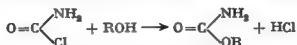
Acest acid este instabil, deoarece se descompune ușor :



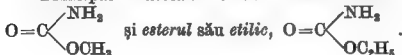
Sărurile acidului carbamic se numesc *carbamați*. Un exemplu de carbamat este cel de amoniu :



21.3.3.1.1. Uretani. Prin *uretani* se înțeleg esterii acidului carbamic. Se formează când clorura de carbamil reacționează cu alcoolii :

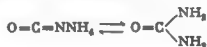


Principalii uretani sînt: *esterul metilic al acidului carbamic*,



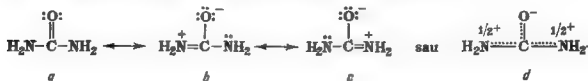
21.3.3.2. Uree

A fost sintetizată *in vitro* de Fr. W ö h l e r (1828), încălzind la 100° o soluție apoasă de *cianat de amoniu* :



echilibrul chimic al reacției fiind deplasat spre dreapta.

Ureea (p.t. 133°) este solubilă în apă. Repartizarea electronilor în molecula ureei se reprezintă prin structurile limită :

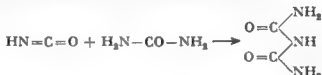


Molecula ureei este plană și simetrică, unghiul NCO este de 121° și unghiul NCN de 118° . Avind o structură angulară, ureea are un moment de dipol electric mare ($\mu_{\text{CN}_2\text{H}_2\text{O}} = 4,5 \text{ D}$). Reactivitatea slabă a carbonilului și bazicitatea redusă a grupărilor NH_2 se datoresc conjugării amintite mai sus.

Ureea la o temperatură mai ridicată decât cea la care se topește, se descompune, dind *acid cianic* și amoniac :



Acidul format reacționează cu ureea dind *biuret* :



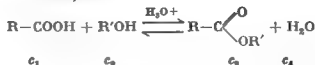
21.3.3.2.1. **Ureide.** Derivații N-acilați ai ureei se numesc *ureide* și au caracter de *amide*. *Acetilureea*, $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$, formată în interacția $\text{CH}_3\text{-COCl}$ cu $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$:



este un exemplu de ureidă.

21.4. ESTERI AI ACIZILOR CARBOXILICI

Se formează în reacția :



Dacă c_1 , c_2 , c_3 și c_4 reprezintă concentrațiile molare ale substanțelor de mai sus în momentul stabilirii echilibrului chimic, constanta K de echilibru este :

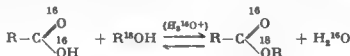
$$K = \frac{c_3 \cdot c_4}{c_1 \cdot c_2}$$

de unde

$$c_3 = K \frac{c_1 \cdot c_2}{c_4}$$

Prin urmare, randamentul esterificării este cu atât mai mare, cu cât c_4 este mai mică. Acest deziderat poate fi realizat prin eliminarea apei, pe măsură ce se formează în reacția de esterificare, fie prin distilare ca amestec azeotrop cu C_6H_6 sau cu CCl_4 , fie prin distilarea esterului format dacă acesta este mai volatil decât reactanții inițiali.

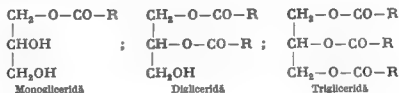
Mecanismul esterificării a fost lămurit cu ajutorul unui alcool cu ^{18}O :



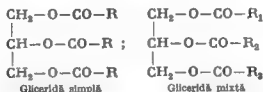
apa formată provenind din H hidroxic al alcoolului și HO carboxilic. Viteza esterificării este foarte mică. De exemplu, în reacția dintre $\text{CH}_3\text{—COOH}$ și $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ la temperatura obișnuită și fără catalizatori echilibrul se stabilește în 16 ani, iar la 150° și în prezența H_2SO_4 5–10% stabilirea echilibrului are loc în 2–3 ore.

21.4.1. GLICERIDE

Gliceridele sînt esteri ai acizilor grași cu glicerina. Se mai numesc *grăsimi* și sînt de trei feluri: *mono*-, *di*- și *trigliceride*, după numărul hidroxililor esterificați:

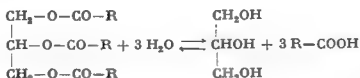


După cum hidroxilii glicerinei sînt esterificați cu același acid gras, respectiv cu acizi grași diferiți, gliceridele sînt *simple* și respectiv *mixte*:



Tributirina, *tripalmitina*, *tristearina* și *trioleina* sînt exemple de trigliceride simple, iar *dipalmitostearina*, *distearooleina* și *palmitostearooleina* sînt exemple de trigliceride mixte.

Gliceridele, fiind amestecuri, se topesc pe un interval larg de temperatură, se dizolvă în solvenți organici și se formează în organism din glucide. Hidroliza gliceridelor are loc sub acțiunea enzimelor numite *lipaze* sau pe cale chimică. De exemplu, hidroliza chimică se datorește vaporilor de apă supraîncălziți în prezența acizilor tari (cataliză acidă), rezultînd glicerină și acizi grași:



Hidroliza poate fi determinată și de alcalii, cînd se formează glicerină și *săpunuri* (săruri ale acizilor grași cu Na, R—COONa sau cu K, R—COOK).

Grăsimile *rîncezesc*, adică în contact cu dioxidul din aer se descompun cu degajare de substanțe volatile cu miros neplăcut (aldehide, cetone, acizi carboxilici etc.).

Grăsimile lichide la temperatura obișnuită se numesc *uleiuri* și sînt : *sicative*, *nesicative* și *semisicative*.

Unele grăsimi animale lichide ca, de exemplu, uleiurile cu miros neplăcut de pește sau de mamifere marine (balenă, cașalot etc.), precum și uleiurile de arahide, bumbac, in, rapiță etc. sînt supuse hidrogenării catalitice în prezența Ni. (Hidrogenarea are loc în fază lichidă la 160—200° și 2—15 atm). Astfel, uleiurile își pierd mirosul și culoarea. Prin hidrogenarea uleiurilor se obțin grăsimi saturate cu temperaturi de topire superioare. Gradul de saturare poate fi controlat de-a lungul hidrogenării, determinîndu-se fie punctele de topire, fie *indicele de iod*¹. Deoarece aditia iodului nu este cantitativă, valoarea acestui indice este cu totul convențională.

21.4.2. SĂPUNURI

Săpunurile, fiind săruri tensioactive, micșorează tensiunea superficială la limita ulei-apă. De exemplu, tensiunea superficială a apei distilate este de 75 dyn/cm² la 25°, pe cînd cea a soluțiilor lauratului, palmitatului și oleatului de sodiu este de circa 3 ori mai mică (25—30 dyn/cm²).

În soluții foarte diluate săpunurile se prezintă sub formă de ioni izolați R—COO⁻ și Na⁺, în timp ce în soluții mai concentrate se formează un *miceliu* (fig. 209.) care este, de fapt, o *particulă coloidală de asociație* (J. W. M c B a i n, G. S. H a r t l e y, 1951).

Acesta are o formă sferică, fiind format din mii de molecule de săpun care se atrag între ele prin forțe v a n d e r W a a l s la nivelul radicalilor de hidrocarburi (R...R).

Cationii Na⁺ există în soluție și anionii R—COO⁻ la periferia miceliului. Datorită acestui fapt miceliul de săpun se comportă ca un *ion macromolecular* și *polivalent* numit *macroion*. Solubilitatea unui miceliu coloidal în apă se datorește faptului că miceliul respectiv fiind încărcat electro negativ, un mare număr de molecule de apă se fixează la suprafața acestuia.

Puterea de spălare a săpunurilor este determinată de faptul că la suprafața particulei de ulei se acumulează molecule de săpun, orientate cu partea hidrofilă (anionul carboxilat) spre apă și radicalul R spre particula de ulei (fig. 210).

¹ Cantitatea de halogen, exprimată în procente, calculată în iod, care se adăunează la dublele legături ale acizilor grași din grăsimi lichide se numește indice de iod. De regulă se utilizează o soluție de clor și iod, ca în procedeul V i j s, sau o soluție de iod în C₂H₅OH și HgCl₂, ca în procedeul H ü b l, potrivit reacțiilor :



sau



Săpunurile metalelor alcaline și cel de amoniu sînt solide, cu excepția celui de potasiu care este lichid. Cu apa dură săpunul de sodiu nu face spumă, datorită ionilor Mg^{2+} și Ca^{2+} , existenți în apa respectivă, care dau săpunuri insolubile în apă.

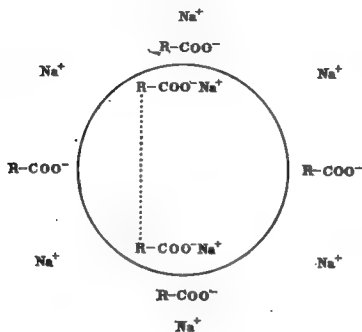


Fig. 210. Orientarea moleculelor de săpun la limita ulei-apă.

← Fig. 209. Reprezentarea schematică a unui micelului de săpun.

21.4.2.1. Detergenți

Prin detergenți (lat. *detergere*, spălare) se înțeleg substanțele care manifestă proprietăți analoage săpunurilor, deoarece conțin o grupare polară, diferită de carboxil, fixată la catena unei hidrocarburi. Detergenții se mai numesc și *agenți de activitate superficială* și sînt : *anionici*, *cationici* și *neionici*.

Detergenții anionici conțin gruparea polară SO_3^- . *Sarea de Na a acidului etensulfonic*, $CH_2 = CH - SO_3Na$, este un exemplu de detergent anionic. Deoarece astfel de acizi sulfonici se numesc *mersoli*, sărurile lor de Na se numesc *mersolați*.

Detergenții cationici care conțin catene cu grupări cuaternare de amoniu, încărcare cu sarcini electrice pozitive ca, de exemplu, *zephriolul* :



se numesc și *săpunuri inverse* sau *agenți cation-activi*. Astfel de detergenți, floclind proteinele (electronegative) din microbi, manifestă proprietăți puternic antimicrobiene (bactericide).

Detergenții neionici au o grupare polară neionică, formată din atomi de O eterici și un HO alcoolic periferic :



în care $x \approx 10$.

22

AMINE

După radicalul hidrocarburii legat de grupare *amino* ($-NH_2$) aminele sînt : *alifactice*, $R-NH_2$ și *aromatice*, $Ar-NH_2$; în funcție de felul atomului de C de care gruparea $-NH_2$ este legată, aminele sînt : *primare*, $R-NH_2$, $Ar-NH_2$, *secundare* R_2NH , $(Ar)_2NH$, *terțiare*, R_3N , $(Ar)_3N$ și *săruri de amoniu cuaternar*, $[R_4N]^+X^-$, $[(Ar)_4N]^+X^-$, iar după numărul grupărilor $-NH_2$ din moleculă, aminele sînt *monoamine* și *diamine* ca, de exemplu, *diaminobutanul* (putresceina) $H_2N-(CH_2)_4-NH_2$, și *diaminopentanul* (cadaverina), $H_2N-(CH_2)_5-NH_2$.

Aminele inferioare sînt gaze cu miros de NH_3 . Aminele mijlocii sînt lichide și cele superioare solide, ambele categorii de amine mirosind a pește alterat. De fapt peștele alterat miroase a amine mijlocii și superioare.

Aminele terțiare în soluție apoasă ionizează :



constantă de bazicitate avînd valoarea :

$$K = \frac{[R_3NH^+][OH^-]}{[R_3N]}.$$

Aminele în soluție apoasă sînt baze slabe, deoarece majoritatea moleculelor lor există în stare dizolvată și nu ionizată. În schimb însă hidroxizii de amoniu cuaternar ca, de exemplu, *hidroxidul de tetrametilamoniu*, $[(CH_3)_4N]OH$, au un caracter bazic puternic, analog KOH și $NaOH$. Hidroxizilor de amoniu cuaternar li se aplică numai teoria lui P. D e b y e și E. H ü c k e l și nu legea lui G u l d b e r g și W a a g e. Astfel de hidroxizi se prezintă sub forma unor cristale incolore, higroscopice și foarte solubile în apă.

Aminele alifactice sînt baze mai puternice decît cele aromatice și, de aceea, albăstresc turnesolul ca și amoniacul, în timp ce aminele aromatice nu-l albăstresc. *Difenilamina*, $(C_6H_5)_2NH$, este o bază mai slabă decît *anilina* $C_6H_5-NH_2$ și mai tare decît *trifenilamina* $(C_6H_5)_3N$ care nu are caracter bazic. Bazicitatea aminelor crește deci cu numărul radicalilor alifatici și scade cu cel al radicalilor aromatici din moleculă.

Bazicitatea aminelor aromatice se datorește unui efect de conjugare $p-\pi$ al electronilor neparticipanți ai atomului de N aminic cu electronii π ai ciclului benzenic (fig. 211).

Cele mai însemnate amine alifaticе sînt: *metilamina*, CH_3NH_2 , gaz care se aseamănă cu NH_3 , dar spre deosebire de acesta arde și are un caracter mai bazic. Este folosită la sinteza *adrenalinei*. *Dimetilamina*,

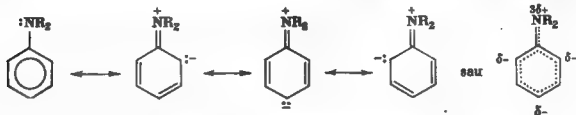


Fig. 211. Efectul de conjugare $p-\pi$ al electronilor neparticipanți ai azotului aminic cu electronii π ai ciclului benzenic.

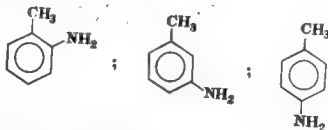
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ ($p.f. 7,3^\circ$) se utilizează la sinteza *acceleratorilor* necesari în vulcanizarea cauciucului. *Trimetilamina*, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, din deșeurile de pește, determină mirosul lor neplăcut. *Dietilamina*, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$, servește la sinteza *novocainei*. Dintre diaminele alifaticе cele mai cunoscute sînt: *tetrametilendiamina* (diaminobutan, putresceină) $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2$, și *pentametilendiamina* (diaminopentan, cadaverină), $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_5-\text{NH}_2$.

Cele mai importante amine aromatice sînt: *anilina*, *toluidinele*, *naftilaminele* și *fenilendiaminele*.

Anilina, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}_2$, obținută inițial prin distilarea uscată a indigoului (*anil* în l. portugheză) de O. U n v e r d o r b e n (1826), este lichidă ($p.f. 184^\circ$), încolorează imediat după distilare și colorîndu-se apoi în galben-brun în contact cu aerul. Vaporii anilinei vatămă plămîinii. Servește la fabricarea unor coloranți (coloranți de anilină). Prin acetilare dă *acetilanilina* (acetanilidă, antifebrină):



Aminele toluenului, *orto*-, *meta*- și *para*-toluidina:



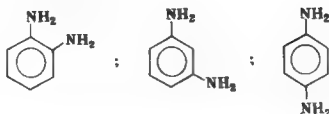
sînt materii prime pentru coloranți.

Aminele naftalinei, α - și β -naftilamina:

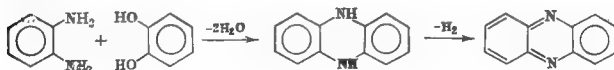


sînt materii prime pentru anumiți coloranți.

Orto-meta- și para-fenilendiamina:



sînt cristalizate, incolore, solubile în apă și bazeice. *Orto-fenilendiamina* interacționează cu *orto-difenolul*, dînd inițial *dihidrofenzazină* și apoi *fenzazină*:



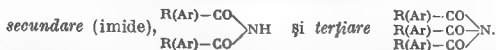
23

AMIDE ȘI NITRILI

23.1. AMIDE

Amidele conțin gruparea amidică $-\text{CONH}_2$ și sînt: *alifaticе*, $\text{R}-\text{CONH}_2$, și *aromaticе*, $\text{Ar}-\text{CONH}_2$. Cele mai simple amide alifaticе sînt: *formamida*, $\text{H}-\text{CONH}_2$, *acetamida*, $\text{CH}_3-\text{CONH}_2$, iar *benzamida*, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CONH}_2$, este cea mai simplă amidă aromatică.

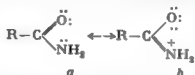
Amidele alifaticе și aromaticе pot fi *primare*, $\text{R}(\text{Ar})-\text{CONH}_2$,



Grupările $\text{N}-\text{H}$ și $\text{C}-\text{O}$ din două molecule de amidă vecine sînt unite prin legături de H și, de aceea, temperaturile de fierbere ale amidelor sînt ridicate. Distanța dintre atomii de N și O uniți între ei prin legături de $\text{H}(\text{N}-\text{H} \dots \text{O})$ este de 0,270—0,290 nm. Cauza marei rezistențe a fibrelor poliamidice la solicitările exterioare se datorește, de asemenea, legăturilor de H existente între macromoleculele liniare și paralele din fibrele respective.

Înlocuindu-se atomii de H din grupările $-\text{CONH}_2$ prin radicali $-\text{CH}_3$, numărul legăturilor de H scade și, de aceea, amidele *mono-* și *disubstituite* la N amidic fierb la temperaturi mai joase decît cele nesubstituite. De exemplu, acetamida fierbe la 233°, *N-metilacetamida*, $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{NHCH}_3$ la 206°, iar *N-dimetilacetamida*, $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ la 166°.

Proprietățile amidelor se datoresc conjugării p - π a grupării $-\text{CONH}_2$, reflectată în structurile limită, a și b , în rezonanță:

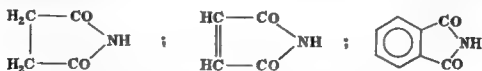


Legătura $\text{C}-\text{N}$ are caracterul unei duble legături, deoarece distanța $\text{C}-\text{N}$ este de 0,132 nm în amidale N -substituite, $\text{R}-\text{CONHR}'$ (peptide) (R. B. Corey, 1950), și de 0,147 nm în moleculele neconjugate.

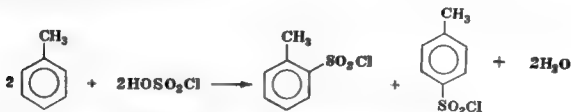
H. S. Gutowski (1858) a constatat cu ajutorul spectrelor RMN (rezonanță magnetică nucleară) că cele mai multe dintre moleculele amidelor lichide sînt plane.

Reactivitatea chimică foarte slabă a grupării $>\text{CO}$ din amide se datorește conjugării amidice, adică deplasării electronilor neparticipanți de la atomul de N la $>\text{CO}$. De aceea amidale au un caracter bazic foarte slab. De exemplu, constanta de bazicitate a acetamidei este de ordinul 10^{-14} .

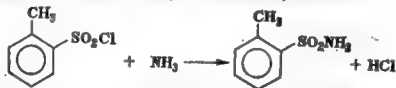
Dintre imidele ciclice cele mai importante sînt: *succinimida*, *maleinimida* și *ftalimida*:



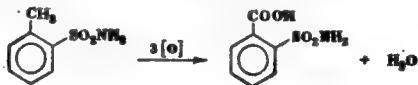
Zaharina este, de asemenea, o imidă ciclică, fiind imida acidului ortosulfobenzoic. Ea se sintetizează prin acțiunea clorurii acidului sulfonic HOSO_2Cl asupra toluenului:



Ortotoluensulfoclorura dă cu NH_3 ortotoluensulfonamidă:



care, oxidată cu KMnO_4 , trece în sulfonamida acidului bezoic:



prin anhidrificarea căreia rezultă zaharină :

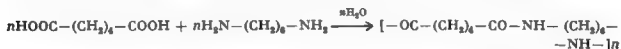


Soluția apoasă a zaharinei este de 500 ori mai dulce decât zahărul. Sarea de sodiu a zaharinei, $\text{NaC}_7\text{H}_4\text{O}_3\text{NS} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, se dizolvă în apă mai ușor decât zaharina însăși și este utilizată în alimentația bolnavilor de diabet zaharat, deoarece are efecte anodine asupra organismului uman, adică nu-l vatămă, eliminându-se netransformată.

23.1.2. FIBRE (RĂȘINI) POLIAMIDICE

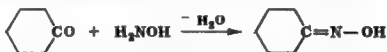
Principalele fibre poliamidice sînt : *nylonul* și *relonul* (capron, perlon *L*).

Nylonul rezultă prin condensarea la 220° a acidului adipic $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ cu 1,6-diaminohexan $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$:

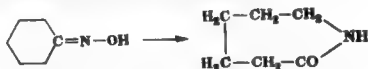


Roentgenografic s-a constatat că macromoleculele de nylon sînt unite între ele prin legături de H transversale $\text{N}-\text{H} \dots \text{O}$. Din nylon se confecționează pinzeturi, stofe, pelicule etc.

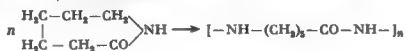
Relonul se obține plecînd de la oxima ciclohexanonei :



care, prin transpoziție intramoleculară de tip E. Beckmann, trece în prezența clorurii de acetyl în caprolactamă :

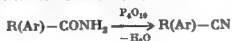


prin polymerizarea căreia în prezența unor catalizatori donori de protoni (CH_3-COOH etc.) rezultă relon :



23.2 NITRILI

Conțin gruparea $-\text{CN}$ și sînt *alifatici*, $\text{R}-\text{CN}$, și *aromatici*, $\text{Ar}-\text{CN}$. Se obțin prin deshidratarea amidelor :



Nitrilii inferiori sînt lichizi și cei superiori solizi. Sînt substanțe foarte toxice. Cel mai simplu nitril alifatic este *nitrilul formic*, HCN, existent în natură atît liber în unele plante cît și sub formă de amigdalină despre care s-a amintit în 18. Benzaldehidă. Acest nitril se prezintă

în două forme structurale: *nitrilică* ($\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}:$) și *izonitrilică* ($\text{H}-\overset{+}{\text{N}}\equiv\text{C}:$), cărora le corespund în cadrul spectrului O. V. Raman o frecvență mare ($2\,094\text{ cm}^{-1}$) și respectiv o frecvență mică ($2\,062\text{ cm}^{-1}$).

Datorită hibridizării *sp* a atomului de C moleculele HCN sînt liniare ca și cele de $\text{CH}\equiv\text{CH}$, însă atomul de N avînd un efect inductiv atrăgător de electroni, HCN are un caracter acid mai puternic decît hidrocarbura amintită. Roentgenografic s-a constatat existența în cristalele de HCN a unor lanțuri moleculare, liniare:



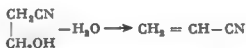
și, de aceea, constanta sa dielectrică este foarte mare ($\epsilon = 120$ la 17° și 205 la -13°). Această proprietate se datorește legăturilor de H intermoleculare și nicidecum momentului său de dipol electric ($\mu_{\text{HCN}} = 2,8\text{ D}$).

Acidul cianhidric blochează centrul respirator din bulbul rahidian, ceea ce determină paralizia mușchilor respiratori și modificarea proceselor de oxido-reducere celulară. De aceea este utilizat ca insecticid *sistemic*, atacînd chiar și ouăle insectelor.

Omologii superiori ai nitrilului formic sînt: *acetonitrilul* CH_3-CN , *propionitrilul*, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CN}$ etc.

Benzonitrilul, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CN}$, este cel mai simplu nitril aromatic.

Acrilonitrilul, *nitrilul acidului acrilic* sau *cianura de vinil*, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$, este un lichid (*p.f.* 78°) obținut prin deshidratare din *cianetanol*:



Prin polymerizarea acrilonitrilului rezultă *poliacrilonitril* (*melană*, *orlon*):



care are o masă moleculară de $35\,000-50\,000$ unități de carbon. Melana topită este filată în fibre (Uzina din Săvinești).

Prin copolimerizare cu butadiena nitrilul acrilic dă cauciucul sintetic nitril (*Buna N*) despre care s-a amintit în 15.1.1.2. Cauciucuri sintetice.

Dintre dinitrili cel mai simplu este *etandinitrilul* (nitrilul acidului oxalic), numit și *cian* sau *cianogen*, $(\text{CN})_2$. Este un gaz la temperatura obișnuită, toxic, cu miros intens de migdale amare și arde cu flacără roșie. Polymerul său $(\text{CN})_n$ (în care *n* este încă necunoscut) se numește *paracian*.

Fiind izomeri ai nitrililor, izonitriliile conțin gruparea $-N \equiv C$, în care atomul de C este divalent. *Etilizonitrilul*, $C_2H_5-N \equiv C$ este un exemplu de izonitril.

Izonitriliile iau naștere în reacția chimică dintre aminele alifactice primare și cloroform în prezența KOH :



24

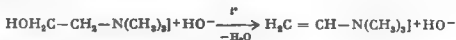
AMINOALCOOLI, AMINOFENOLI ȘI AMINOACIZI

Sînt substanțe organice cu funcțiuni mixte ca și hidroxiacizii despre care s-a vorbit în 20.1. Acizi alcoolici și 20.2. Acizi fenolici.

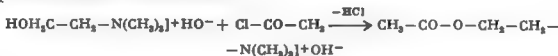
24.1. AMINOALCOOLI

Dintre aminoalcooli amintim : *aminoetanolul*, $H_2N-CH_2-CH_2OH$, *dietanolamina*, $HN(CH_2-CH_2OH)_2$, *trietanolamina*, $N(CH_2-CH_2OH)_3$ și *hidroxidul de hidroxietil de trimetilamoniu* (colina), $HOH_2C-CH_2-N(CH_3)_3^+HO^-$.

Colina prin încălzire trece în *neurind* :



și prin acetilare în *acetilcolind* :



Acetilcolina este un mediator chimic al fibrelor colinergice din nervii parasimpatici, al fibrelor preganglionare ale ganglionilor simpatici, al plăcii motorii și al unor sinapse centrale. Administrată în doze mici, fiziologice, exercită o acțiune *parasimpaticomimetică*, adică de excitare a sistemului parasimpatic (contractia musculaturii netede digestive, bronșice și vezicale, hipotensiune arterială, bradicardie, stimularea secrețiilor glandulare). Administrată în doze mari, produce efecte atât excitante cit și deprimante care sînt însoțite de un blocaj sinaptic tranzitoriu.

Acetilcolina este scindată de enzimele numite *acetilcolinesteraze* în colină și radicalul acetil.

În grupul aminoalcoolilor intră, de asemenea, *sfinгоzina*, $\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$, despre care s-a amintit în 16. 1. și *efedrina* (1-fenil-2-metilaminopropanol-1):

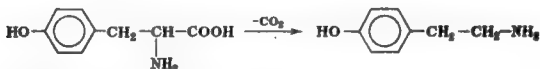


care există în planta *Ephedra vulgaris* (cîrcel). Efedrina exercită asupra organismului o acțiune *simpaticomimetică*, adică produce hipertensiune arterială prin micșorarea lumenului tuturor arterelor, cu excepția arterelor coronare al căror lumen se lărgeste (dilatator coronarian) și a celor pulmonare asupra cărora nu acționează. Intensifică activitatea cordului și contractă musculatura netedă a uterului.

24.2. AMINOFENOLI

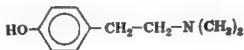
Dintre aminofenolii cu implicații biochimice menționăm: *tiramina*, *hordenina*, *mezoalina*, *serotonina*, *adrenalina*, *noradrenalina* și *izopropilarterenolul*.

Tiramina (*para*-hidroxifeniletilamina) (*p.t.* 166°) există în ciuperca *Claviceps purpurea* (ergot, cornul de secară) care parazitează în principal ovarul florilor de secară. Ia naștere prin decarboxilarea *tirozinei* sub influența unor enzime:



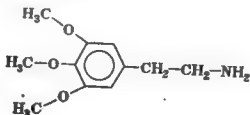
și are o acțiune simpaticomimetică.

Hordenina (N-dimetiltiramina) (*p.t.* 117—118°):



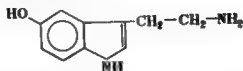
se află în embrionul de orz și are proprietăți mai slabe decît tiramina.

Mezoalina (3, 4, 5-trimetoxitiramina) (*p.t.* 35—36°):

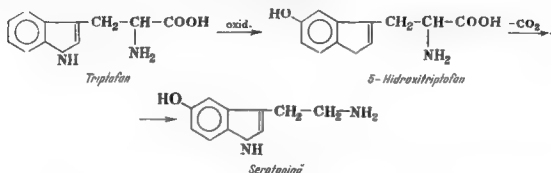


există în unele plante (Cactee din genul *Anhalonium*). Intoxică organismul, producînd viziuni colorate.

Serotonina (5-hidroxitriptamină) :

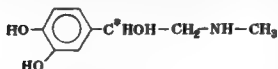


se formează în organism din *triptofan* care este oxidat la 5-*hidroxitriptofan* și apoi prin decarboxilare trece în serotonină :



care se află mai ales în mucoasa gastrointestinală, în plăcuțele sanguine și în alte țesuturi. Rolul serotoninii în organism este neclarificat încă pe deplin.

Adrenalina (epinefrina) este unul dintre hormonii secretați de partea medulară a glandelor suprarenale alături de *noradrenalină* și *izopropilarterenol*. Adrenalina a fost primul hormon izolat în stare pură, cristalizată (1901) și sintetizată de F. Stolz (1903). Adrenalina este 1-(3', 4'-dihidroxifenil)-2-metilamino-1-etanol :

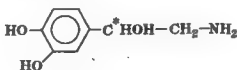


Datorită ciclului pirocateholic adrenalina dă cu FeCl_3 o colorație verde, iar produsul natural este levogir ($[\alpha]_D = -50,5^\circ$). (+) Adrenalina dextrogiră acționează asupra

organismului de 15 ori mai slab decât adrenalina naturală.

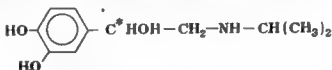
Atât adrenalina cit și clorhidratul adrenalinei sintetice (racemice) au o acțiune simpaticomimetică asupra organismului. Clorhidratul se utilizează în dispneea paroxistică, în astmul bronșic și în stopul cardiac, dar este contraindicat în hipertensiune arterială, angină pectorală, ateroscleroză și infarct miocardic. Adrenalina este un antagonist al acetilcolinei. În doze minime adrenalina produce hiperglicemie și glicozurie ca și *glucagonul*, fiind antagonistă insulinei. Micșorînd lumenul capilarelor sanguine, adrenalina servește în chirurgie pentru evitarea sau oprirea hemoragiilor locale.

Noradrenalina (norepinefrină sau arterenol) este *amina primară corespunzătoare adrenalinei* :



Noradrenalina levogiră (levarterenol) este mediatorul chimic principal al transmiterii influxului nervos prin fibrele nervoase simpatice postganglionare (adrenergice).

Izopropilarterenolul (izoprenalină, aleudrină sau aludrină) :

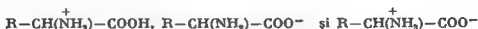


este utilizat ca bronhodilatator în astm, bronșite spastice și emfizem.

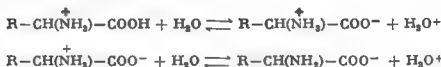
Adrenalina, noradrenalina și izopropilarterenolul se numesc laolaltă *catecholamine* (catecholi) sau *hormoni medulosuprarenali*. Toți acționează asupra nervilor *simpatci* (adrenergici), spre deosebire de acetilcolină care își exercită acțiunea asupra nervilor *parasimpatci* (colinergici).

24.3. AMINOACIZI

Aminoacizii naturali se prezintă în forme ale seriei sterice *L*, cu excepția celor din tumori maligne care aparțin seriei *D*. Soluția apoasă a unui monoaminoacid monoprotic conține următorii cationi, anioni și amfioni (ioni dipolari) :



Potrivit teoriei transferului de protoni (J. N. Brönsted și T. M. Lowry, 1923), dintre ionii amintiți mai sus cationii sînt acizi diprotici și amfionii acizi monoprotici. Prin urmare, în soluție există următoarele echilibre protolitice :



Considerîndu-se concentrația apei neglijabilă și înlocuindu-se activitățile prin concentrații, constantele de aciditate K_1 și K_2 sînt date de expresiile :

$$K_1 = \frac{[\text{R}-\text{CH}(\text{NH}_2) - \text{COO}^-] [\text{H}^+]}{[\text{R}-\text{CH}(\text{NH}_3^+) - \text{COOH}]}; \quad K_2 = \frac{[\text{R}-\text{CH}(\text{NH}_2) - \text{COO}^-] [\text{H}^+]}{[\text{R}-\text{CH}(\text{NH}_3^+) - \text{COO}^-]},$$

de unde :

$$\lg K_1 = \lg [\text{H}^+] + \lg \frac{[\text{R}-\text{CH}(\text{NH}_2) - \text{COO}^-]}{[\text{R}-\text{CH}(\text{NH}_3^+) - \text{COOH}]}$$

Înlocuindu-se $-\lg [H^+]$ prin pH și $-\lg K_1$ prin pK_1 se poate scrie :

$$pK_1 = pH - \lg \frac{[R-\overset{+}{CH}(NH_3)-COO^-]}{[R-\overset{+}{CH}(NH_3)-COOH]}$$

Cînd raportul concentrațiilor $[R-\overset{+}{CH}(NH_3)-COO^-]/[R-\overset{+}{CH}(NH_3)-COOH] = 1$, exponentul de aciditate, pK_1 , este egal cu pH -ul soluției respective. Exponentul de aciditate se determină prin titrarea electro-metrică a aminoacidului cu HCl , urmată de reprezentarea grafică a pH -ului, în funcție de cantitatea de HCl întrebuințată la titrare. Exponentul de aciditate, pK_1 , este egal cu pH -ul soluției, în momentul cînd aminoacidul este *semineutralizat*.

Pentru determinarea exponentului de aciditate pK_2 se titrează aminoacidul cu $NaOH$ pînă la semineutralizare și se măsoară pH -ul soluției respective.

Carboxilul fiind mai ionizat decît gruparea amino, soluțiile amino-acizilor sînt slab acide. Altfel spus în soluțiile respective există un exces de amfioni, $R-\overset{+}{CH}(NH_3)-COO^-$, și un mic exces de H^+ alături de anioni $R-\overset{+}{CH}(NH_3)-COO^-$. Prin acidularea soluției unui aminoacid se formează cationi $R-\overset{+}{CH}(NH_3)-COOH$ pe seama anionilor, odată cu deplasarea echilibrului de ionizare.

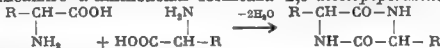
Toți α -aminoacizii, cu excepția glicocolului, conțin un atom de C^* , prezentîndu-se sub forma a doi enantiomeri, iar prin sintetizarea α -amino-acizilor pot fi obținute numai formele racemice.

Aminoacizii formează săruri cu acizii și bazele tari ca, de exemplu, *clorhidrații* și *pierații*, ultimii fiind greu solubili.

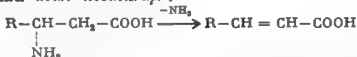
α -Aminoacizii dau cu unele metale grele (Cu , Co etc.) săruri *complexe interne* (chelate) colorate, stabile și foarte greu solubile ca, de exemplu *glicocolatul de Cu sau de Co* , în care metalele respective au numerele de coordinație 4 și respectiv 6 :



Prin încălzire α -aminoacizii formează *2,5-dicetopiperazine* :



β -aminoacizii dau *acizi nesaturați* :



iar γ - și δ -aminoacizii formează *lactame*, analoge structural lactonelor :

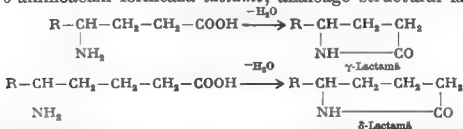






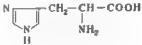
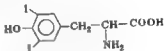
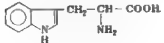
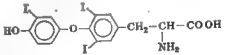
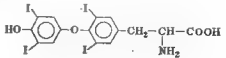
Tabela 49 cuprinde formulele structurale ale principalilor aminoacizi.

Formulele structurale ale aminoacizilor

Aminoacid	Formulă structurală	Aminoacid	Formulă structurală
Glicocol	$\text{CH}_2\text{—COOH}$ NH_2	L(–) Serină	$\text{HOH}_2\text{C—CH—COOH}$ NH_2
L(+) Alanină (α)	$\text{CH}_3\text{—CH—COOH}$ NH_2	L(–) Treonină	$\text{CH}_3\text{—CHOH—CH—COOH}$ NH_2
L(+) Valină	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CH—CH—COOH}$ NH_2	L(–) Tirozină	$\text{HO—C}_6\text{H}_4\text{—CH}_2\text{—CH—COOH}$ NH_2
L(–) Leucină	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CH—CH}_2\text{—CH—COOH}$ NH_2	L(–) Cisteină	$\text{H}_3\text{C—CH—COOH}$ SH NH_2
L(+) Izoleucină	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CH—CH—COOH}$ NH_2	L(–) Cistină	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{S—S—CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH—NH}_2 \quad \text{CH—NH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{COOH} \quad \text{COOH} \end{array}$
L(–) Fenilalanină	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—CH—COOH}$ NH_2	L(–) Metionină	$\text{CH}_3\text{—S—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH—COOH}$ NH_2

Acid L (-) aspartic	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	L (+) Ornitină	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
L (-) Asparagină	$\text{H}_2\text{NOC}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	L (+) Alanină (β)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$
Acid L (-) glutamic	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	L (+) Lizină	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
L (-) Glutamină	$\text{H}_2\text{NOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Acid L (+) Gamma aminobutiric (GABA)	$\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ NH_2
L (+) Arginină	$\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{NH}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Acid orto-amino benzoic (antranilic)	$\begin{array}{cc} \text{COOH} & \text{COO}^- \\ & \\ \text{C}_6\text{H}_4 & \text{C}_6\text{H}_4 \\ & \\ \text{NH}_2 & \text{NH}_2^+ \end{array}$
L (-) Prolina	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{C}_4\text{H}_7\text{N} \end{array}$	Acid meta-aminobenzoic	$\begin{array}{cc} \text{COOH} & \text{COO}^- \\ & \\ \text{C}_6\text{H}_4 & \text{C}_6\text{H}_4 \\ & \\ \text{NH}_2 & \text{NH}_2^+ \end{array}$

Tabela 49 (continuare)

Aminoacid	Formală structurală	Aminoacid	Formula structurală
L (-) Hidroxiprolina	 sau 	Acid para-aminobenzoic (Vitamina H' a vieții bacterilor)	 sau 
L (-) Histidina		3,5-Diiodotirozina (acid iodogonic)	
L (-) Tryptofan		3,5,3'-Triiodotironina	
		3,5,3'5', Tetraiodotironina (Tiroxina)	

Punctul izoelectric, pH_i , al unui aminoacid este acea valoare a pH -ului la care concentrațiile cationilor și anionilor aminoacidului respectiv sînt egale între ele. Pentru a explica această definiție, din relațiile constantelor de aciditate K_1 și K_2 rezultă :

$$[R-CH(NH_3^+)-COOH] = \frac{[R-CH(NH_3^+)-COO^-][H^+]}{K_1}$$

$$[R-CH(NH_3^+)-COO^-] = \frac{[R-CH(NH_3^+)-COO^-] K_2}{[H^+]}$$

Prin egalare rezultă condiția punctului izoelectric pH_i :

$$[H^+]^2 = K_1 K_2,$$

sau

$$[H^+] = \sqrt{K_1 K_2}.$$

de unde

$$pH_i = \frac{1}{2} (pK_1 + pK_2).$$

Tabela 50 reprezintă exponenții de aciditate pK_1 , pK_2 și pK_3 , precum și punctele izoelectrice ale unor aminoacizi. Din tabelă rezultă că monoaminoacizii monoprotici (glicocol, alanină, leucină, serină, triptofan) au $pH_i \approx 6$, monoaminoacizii diprotici (acidul aspartic și acidul glutamic)

Tabela 50

Valori ale exponenților de aciditate și ale punctelor izoelectrice în cazul principalilor aminoacizi

Aminoacid	pK_1	pK_2	pK_3	pH_i
Acid aspartic	2,09 (COOH)	3,87 (COOH)	9,82 (NH ₃)	3,0
Acid glutamic	2,19 (COOH)	4,28 (COOH)	9,66 (NH ₃)	3,2
Cisteină	1,96 (COOH)	8,18 (NH ₃)	10,3 (SH)	5,1
Tirozină	2,20 (COOH)	9,11 (NH ₃)	10,1 (HO)	5,7
Serină	2,21 (COOH)	9,15 (NH ₃)	—	5,7
Triptofan	2,38 (COOH)	9,39 (NH ₃)	—	5,9
Leucină	2,36 (COOH)	9,60 (NH ₃)	—	6,0
Glicocol	2,35 (COOH)	9,78 (NH ₃)	—	6,1
Alanină	2,34 (COOH)	9,87 (NH ₃)	—	6,1
Histidină	1,77 (COOH)	6,20 (imidazol)	9,2 (NH ₃ ⁺)	7,6
Lizină	2,18 (COOH)	8,95 (α -NH ₃ ⁺)	10,5 (ϵ -NH ₃ ⁺)	9,7
Arginina	2,02 (COOH)	9,04 (NH ₃ ⁺)	12,5 (guanid)	10,8

au pH, în zona acidă (3 și respectiv 3,2), iar diaminoacizii monoprotici (lizina și arginina) în zona bazică (9,7 și respectiv 10,8).

Aminoacizii care, neputînd fi sintetizați de organismul animal, sînt preluați de-a gata din hrana ingerată, se numesc *esențiali*, deoarece sînt absolut necesari bunei funcționări a organismului. Există și alți aminoacizi, numiți *neesențiali*, care pot lipsi din hrană, fără ca organismul să se resimtă. Principalii aminoacizi neesențiali și esențiali sînt incluși în tabela 51.

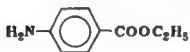
Tabelul 51

Aminoacizi neesențiali și esențiali

Aminoacizi neesențiali	Aminoacizi esențiali	
	Netnlocuibili	Înlocuiți prin
Glicocol	Valină	
Alanină	Leucină	
Acid aspartic	Izoleucină	
Acid glutamic	Treonină	
Serină	Metionină	→ Cisteină (cistină)
Arginină	Lizină	
Prolină	Fenilalanină	→ Tirozină
Hidroxi-prolină	Histidină	
	Triptofan	

Organismul animal sintetizează arginina, numai dacă este sănătos și adult. De aceea pentru organismul tînăr și mai ales în perioada convalescenței arginina este un aminoacid esențial.

Unii derivați ai aminoacizilor au o largă utilizare în terapeutică. Astfel, *esterul etilic al acidului para-aminobenzoic* :



este liposolubil și se utilizează ca *anestezic local* sub numele de *anestezină*.

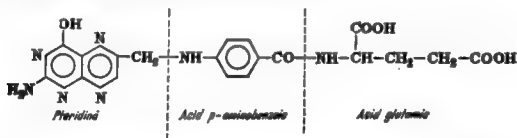
Clorhidratul para-aminobenzoatului de di-etilaminoetanol :



este *hidrosolubil* și servește sub numele de *novocaină* (procaină) ca *anestezic* pentru infiltrații în cazul *spondilozelor* și ca anestezic local sau în *rahi-anestezie*. Sub denumirea de *gerovital H₃* se înțelege o soluție apoasă injectabilă 2% de *clorhidrat de procaină*, stabilizată și tamponată, care se utilizează ca factor *eutrofic* prin stimularea generală a metabolismelor, *spasmolitic*, *bronhodilatator*, *vasodilatator coronarian* și *antifibrilant*. Este indicat de Acad. A. Aslan în tratamentul profilactic și curativ al

fenomenelor de *senescență* (îmbătrânire), tulburări trofice, distrofii cutanate, eczeme, neurodermite.

Un rest al acidului para-aminobenzoic se află și în molecula *acidului folic* (*pteroilglutamic*, vitamina *M*, factor *U*):



Acidul folic se află în frunzele de spanac și în diferite organe ale mamiferelor ca, de exemplu, în ficat, fiind absolut necesar dezvoltării unor bacterii (*Streptococcus fecalis* și *Lactobacillus casei*), precum și în hematopoieză.

Para-aminobenzoatul de pteridină se numește *acid pteric*.

25

PROTIDE

Protidele (gr. *protos*, primul) sînt substanțe macromoleculare, strîns legate de procesele vitale, a căror existență și manifestare nu pot fi concepute în lipsa acestor substanțe. Avînd un caracter de autoreînnoire neconținută, protidele reprezintă acea treaptă a materiei structurate și organizate, la nivelul căreia a apărut viața.

Protidele se clasifică astfel:

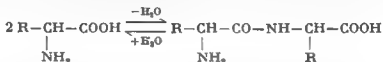
P R O T I D E L E	{	Peptide	{	Oligopeptide
			{	Polipeptide
	{	Protide	{	Holoprotide (Proteine)
			{	Heteroprotide

Între protide și viață există o legătură indisolubilă, relevată de faptul că organismul viu reprezintă singurul sistem care își sintetizează proteinele specifice necesare pe baza unor mecanisme de autoreglare și autocontrol. În organism protidele îndeplinesc un rol *structural* (plastic), avînd un conținut procentual de circa 87% în organismul unor bacterii, de aproape 62% în corpul omenesc și de 2—35% la diferite specii de plante.

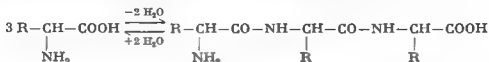
Protidele, fiind în stare coloidală și avind un caracter amfoter, reglează presiunea osmotică, permeabilitatea de membrană, echilibrul acido-bazic și cel electrostatic, îndeplinind un rol *fizico-chimic* fundamental. Enzimele care catalizează selectiv cele mai multe dintre reacțiile chimice esențiale pentru funcționalitatea normală a celulelor, fiind de natură proteică, protidele îndeplinesc și un rol *catalitic*. Deoarece prin degradarea protidelor se pune în libertate energia necesară proceselor intra- și extracelulare, protidele îndeplinesc și un important rol *energetic*.

25.1. PEPTIDE

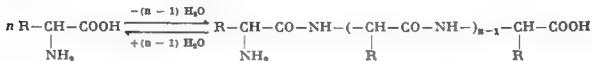
Prin condensarea a cel puțin două molecule de aminoacizi se formează substanțe cu caracter *amidic*, numite *peptide*, și apă. Ele se numesc astfel, deoarece conțin una sau mai multe legături peptidice ($-\text{CO}-\text{NH}-$). De exemplu, la condensarea a două molecule de aminoacid se formează o moleculă de *dipeptidă*, eliminându-se o singură moleculă de apă :



la condensarea a trei molecule de aminoacid se formează o moleculă de *tripeptidă*, eliminându-se două molecule de apă :

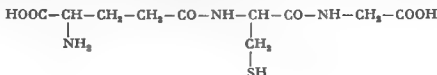


iar la condensarea a n molecule de aminoacid se formează o moleculă de *polipeptidă*, eliminându-se $n-1$ molecule de apă :

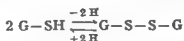


Unele peptide au un rol însemnat în organism : *carnozina*, *anserina*, *glutathionul*, *hormonii hipotalamici*, *vasopresina* și *ocitocina*, secretați de *nucleii paraventriculari* și *supraoptici* din hipotalamus și depozitați în lobul posterior al hipofizei, *corticotropina* (*hormonul adrenocorticotrop* sau ACTH) *hormonii pancreasului* (*insulina* și *glucagonul*), precum și *parathormonul* (*hormonul glandelor paratiroidale*).

Glutathionul (γ -glutamilmisteinilglicocol) :



este o tripeptidă, existentă în celulele animale și vegetale. Această tripeptidă se reprezintă și prin formula prescurtată $G-SH$. Glutitionul îndeplinește un rol însemnat în reacțiile redox din celule :



Trecerea de la glutitionul redus la cel oxidat, care este o *hexapeptidă*, are loc datorită oxigenului molecular sub influența unor cantități infime de metale drept catalizatori, iar trecerea inversă se datorește unei enzime care se numește *glutitionreductază*.

25.2. PROTEIDE

Proteidele (gr. protos), avînd același caracter structural și funcțional complex (plastic, catalitic și energetic), care a fost subliniat la protide, includ *holoproteidele* (proteinele propriu-zise) și *heteroproteidele* (heteroproteine, proteine conjugate). Prin hidroliză totală se eliberează în cazul holoproteidelor numai aminoacizi, iar în cazul heteroproteidelor, pe lângă aminoacizi, se eliberează și componente *neproteice*, numite părți *prostetice*. În funcție de compoziția chimică a acestor componente prostetice, heteroproteidele sînt: *cromoproteide*, *fosfoproteide*, *glicoproteide*, *lipoproteide*, *metaloproteide* și *nucleoproteide*, după cum componenta respectivă este o substanță colorată, un rest de acid fosforic, o componentă glucidică sau lipidică, un metal și respectiv acizi nucleici.

Proteinele propriu-zise sînt principalii constituenți ai protoplasmei din celulele vii. Proprietățile fundamentale ale materiei vii ca, de exemplu, autoreînnoirea, excitabilitatea, creșterea și reproducerea se datoresc numai proteinelor, iar *enzimele*, *anticorpii*, *pigmenții respiratori*, *toxinele bacteriene*, *partea contractilă a mușchilor* și mulți *hormoni* sînt de natură proteică.

În compoziția chimică a proteinelor intră: C(50—56%), O(20—23%), N(16%), H(6,8—7,8%) și S(0—2%), iar în unele proteine există microelemente ca, de exemplu, Cl, Br, I, P, Cu, Fe, Co.

Masele moleculare ale proteinelor sînt cuprinse între 17 000 *uma* (mioglobină) și 40 000 000 *uma* (virusul care produce viroza numită *mozaicul tutunului*).

Cînd masa moleculară a unei proteine este mai mare decît 850 000 *uma*, proteina respectivă poate fi considerată ca un *agregat macromolecular*, alcătuit din mai multe macromolecule unite între ele prin forțe de atracție intermoleculare. De exemplu, masa moleculară a *hemocianinelor* (pigmenți respiratori ai crustaceilor și melcilor), determinată prin ultracentrifugare, este de ordinul $6,6 \cdot 10^6$. La alt pH al aceleiași soluții s-au obținut prin același procedeu valori ale masei moleculare de 2, 4, 8 și chiar de 16 ori mai mici. Prin restabilirea pH-ului inițial s-a reobținut valoarea inițială de $6,6 \cdot 10^6$. Din acest exemplu și din altele care s-ar putea da, s-a tras concluzia că proteinele sînt, de fapt, agregate macromoleculare complexe care pot fi scindate sub influența unor factori exteriori în agre-

gate mai mici, care au încă proprietățile caracteristice ale proteinei dinaintea scindării.

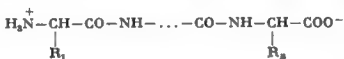
Proteinele diferitelor specii de plante și animale se deosebesc de proteinele altor specii. Această însușire a proteinelor se numește *specificitate* și poate fi întâlnită chiar la proteinele indivizilor din aceeași specie.

După solubilitatea lor în apă sau în soluții de electroliți proteinele sînt de două feluri : *proteine insolubile* (*scleroproteine* sau *proteine fibrilare*) și *proteine solubile* (*sferoproteine*).

Proteinele insolubile includ : *keratinele* din fanerale epidermice, *colagenul* din tendoane și oase și *fibroina* din mătase. Scleroproteinele se află în stare solidă în organism, imprimîndu-i acestuia rezistența necesară la solicitările mecanice și la agenții din mediul său de viață.

Proteinele solubile există în celule atît în stare dizolvată cît și sub formă de geluri hidratate. În grupul proteinelor solubile intră : *histonele* (proteine bazice, legate de acizi nucleici în nucleul celular), *albuminele* (*lactalbumina*, *ovalbumina* și *seralbumina*) și *globulinele* (*globulinele serice* α , β , γ , *fibrinogenul*, *tireoglobulina*, *edestina* etc.).

F. Hofmeister (1902) și E. Fischer (1903) au elaborat teoria structurii polipeptidice a proteinelor, potrivit căreia macromoleculele acestor substanțe sînt formate din lanțuri polipeptidice, în care resturile α -aminoacizilor sînt unite între ele prin legături peptidice. De aceea proteinele sînt *amfioni macromoleculari* :



Punctul izoelectric al celor mai multe proteine se află în domeniul slab acid al pH -ului (4,6–5,4). Există însă și *proteine acide* ca *pepsina* ($pH_i = 2,8$) și *proteine bazice* ca *globina* ($pH_i = 8,1$) și *clupeina* ($pH_i = 12,3$).

Proteinele, avînd un caracter polar foarte accentuat, sînt insolubile în solvenți organici. Hidrosolubilitatea proteinelor este minimă la punctul lor izoelectric, dar crește în ambele domenii (acid și bazic) ale pH -ului. Hidrosolubilitatea proteinelor se datorește grupărilor funcționale carboxilice $-\text{COO}^-$ și aminice $-\text{NH}_3^+$.

În organismul viu proteinele neutralizează atît acizii cît și bazele, îndeplinind rolul unor sisteme tampon, menținînd astfel constant pH -ul lichidelor din organism. Proteinele se dizolvă în soluții acide sub formă de cationi și în soluții bazice sub formă de anioni. Datorită acestui fapt orice proteină în soluție acidă migrează spre catod (*cataforeză*), iar în soluție bazică spre anod (*anaforeză*).

25.2.1. STRUCTURA PROTEINELOR

Cu ajutorul razelor X s-a ajuns la concluzia că în macromolecula unei proteine există 4 nivele de orgaizare sau structuri care, după gradul lor de complexitate, se numesc : *primară*, *secundară*, *terțiară* și *cuaternară*.

Structura primară a proteinelor se referă la organizarea *intracatenară*, adică la numărul și secvența resturilor de aminoacizi unite între ele prin legături chimice de tip covalent (σ).

Numărul lanțurilor polipeptidice se află determinându-se numărul aminoacizilor N-terminali sau C-terminali, fiecare catenă în parte avînd la o extremitate o grupare α -amino liberă și la cealaltă o grupare α -carboxilică liberă. Dacă, de exemplu, se constată că o proteină oarecare conține trei resturi de aminoacizi în poziții N-terminale pentru fiecare mol de proteină, se poate conchide că în alcătuirea proteinei respective intră trei catene polipeptidice.

Reactivii utilizați pentru determinarea aminoacizilor N-terminali sînt: 2,4-dinitrofluorbenzen, fenilizotiocianat, cianat de potasiu sau leucin-aminopeptidază, iar reactivii utilizați pentru determinarea aminoacizilor C-terminali sînt: hidrazina, acidul performic, borohidruza de sodiu, mercapto-etanolul, bromcianul, carboxipeptidaza, pepsina, tripsina, chimotripsina etc.

În producția de degradare rezultați cu ajutorul procedeelor amintite mai sus se determină apoi secvența aminoacizilor prin procedee de identificare a aminoacizilor.

Structura secundară reprezintă al doilea nivel de organizare structurală a proteinelor, referindu-se la organizarea spațială a macromoleculii proteice: catena polipeptidică are o formă elicoidală, numită *elice α* sau α -*helix*, între grupările >CO și —NH ale resturilor de aminoacizi din spirele consecutive ale spiralei existînd legături de H intramoleculare. Un exemplu de structură secundară este cea a β -keratinei. Structura secundară a proteinelor poate fi investigată numai prin metode fizico-chimice (spectroscopie în infraroșu, dichroismul în infraroșu etc.).

Structura terțiară a proteinelor se referă la interacțiunile existente între resturile aminoacizilor din catenele polipeptidice. L. Pauling consideră că fiecare elice α se înfășoară sub forma unui *suprahelix* care are o spiră mare pentru fiecare 35 de spire ale elicei α . Șase suprahelixuri de acest fel sînt înfășurate în jurul unui al șaptelea suprahelix ca o frînghie alcătuită din 7 fire răsucite. Structura terțiară se datorește legăturilor intramoleculare care sînt de 4 feluri: *legături van der Waals*, între resturile de hidrocarburi din catenele laterale, *legături de H*, între HO-fenolic al tirozinei și gruparea carboxilică a acidului aspartic sau a acidului glutamic, între HO-serinei și heterociclul imidazolic al histidinei etc.; *legături ionice*, între resturile —COOH ale aminoacizilor diprotici și resturile —NH_2 ale diaminoacizilor; *legături disulfurice* S—S de tip covalent.

Legăturile amintite mai sus, implicate în structura terțiară a proteinelor, sînt mai labile decît legăturile chimice obișnuite. Acestui fapt i se datorește marea lăbilitate pe care o manifestă proteinele față de factori exteriori (pH, variații termice și barice, reactivi chimici, raze ionizante etc.). Prin dezorganizarea structurii terțiare caracteristicile biologice ale proteinelor se schimbă radical.

Uneori în conformația care determină structura terțiară a unei proteine se produce o schimbare mică, de exemplu, prin adsorbția unei substanțe cu o masă moleculară mică, schimbare numită *efect alosteric*. Acest efect poate fi observat mai ales la enzime. Structura terțiară poate fi cercetată prin difracția razelor X. Ca exemplu de structură terțiară a proteinelor poate fi dată structura terțiară a *mioglobinei*, elucidată prin difracția razelor X de biochimistul K e n d r e w.

Structura cuaternară reprezintă cel mai înalt nivel de organizare a proteinelor, în care interacționează lanțuri polipeptidice independente, cu structuri primare, secundare, terțiare, ca în cazul hemoglobinelor. Structura acestora a fost elucidată tot prin difracția razelor X de P e r u t z. Premiul Nobel pentru chimie în 1962 a fost acordat biochimistilor K e n d r e w și P e r u t z.

Hemoglobinele sînt formate din gruparea prostetică roșie, numită *hem* și din proteine incolore numite *globine* care variază de la o specie la alta. Fiecare moleculă de hemoglobină conține cîte patru molecule de hem. Hemoglobina A din singele omului adult și sănătos este formată din 4 lanțuri polipeptidice, identice două cîte două, numite lanțuri α și β . Formula hemoglobinei A este $\alpha_2\beta_2$, fiecare lanț polipeptidic fiind legat de cîte o moleculă de hem prin intermediul ionului Fe^{2+} . Hemul, $C_{34}H_{32}O_4N_4Fe$, este un compus al *protoporfirinei* $C_{34}H_{32}O_4N_4$ cu fierul divalent legat complex. Prin încălzire în prezența CH_3-COOH și a $NaCl$ globina este denaturată și hemul se oxidează la *hemină* $C_{34}H_{32}O_4N_4FeCl$ (cristale roșii). Formulele structurale ale porfirinei, ciclului porfinic, protoporfirinei, hemului și heminei sînt cuprinse în figura 212.

În alveolele pulmonare concentrația dioxigenului fiind mare, se produce oxigenarea hemoglobinei, adică transformarea ei în oxihemoglobină, adică în Hemoglobină $(O_2)_4$:



În capilarele sanguine concentrația dioxigenului fiind mică, are loc descompunerea oxihemoglobinei în hemoglobină și dioxigen necesar reacțiilor de oxidare. CO_2 format prin oxidarea substanțelor este transportat prin intermediul singelui venos de-a lungul venelor la plămîni, de unde este expirat.

Oxidazele sînt enzime cu structură cromoproteidică analoagă hemoglobinelor dar cu însușiri diferite, deoarece partea lor prostetică este compusul complex al Fe cu protoporfirina. Dintre oxidaze amintim *catalazele* (sanguină, salivară etc.) și *peroxidazele* care catalizează descompunerea peroxidului de dihidrogen H_2O_2 din organism, *citocromii a, b, c* și *citocromoxidaza* (fermentul respirator al lui W a r b u r g). Pigmenții respiratori din singele moluștelor (gasteropode, cefalopode etc.) și al artropodelor (crustacei, arahnide, insecte etc.) se numesc *hemocianine* (cupruproteide). Din acest grup fac parte și enzimele numite *fenoloxidaze*.

Proteidele conjugate care conțin resturi de H_3PO_4 se numesc *fosfoproteide*, dintre care amintim *caseina* din lapte și fosfoproteidele din ou numite *viteline*.

Proteidele conjugate ale căror grupări prostetice sînt *acizi nucleici* se numesc *nucleoproteide* și se găsesc în toate celulele vii, în bacterii și virusuri. Acizii nucleici sînt substanțe macromoleculare, hidrosolubile, care se clasifică în două grupuri: *acizi ribonucleici* (ARN) și *acizi dezoxiribonucleici* (ADN).

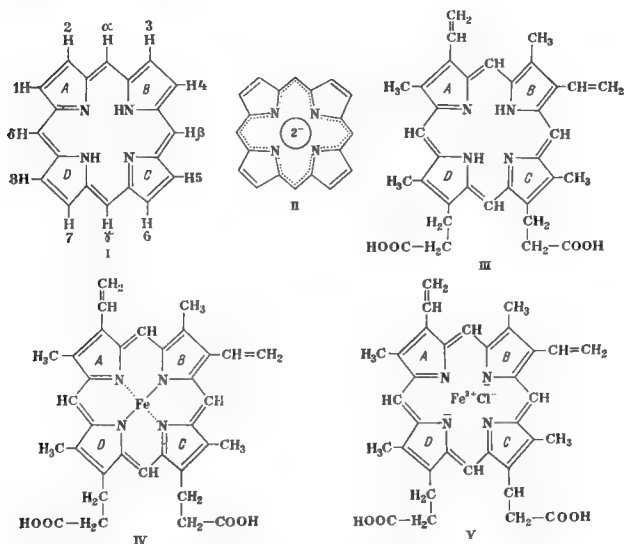


Fig. 212. Formulele structurale ale porfinel, I, ciclului porfinic, II, protoporfirinel, III, hemului, IV, și heminel, V.

În compoziția chimică a acizilor nucleici intră resturi de acid fosforic, pentozele numite *riboză* și *dezoxiriboză* și bazele azotate purinice (*adenina* și *guanina*), precum și bazele pirimidinice (*uracil*, *timină* și *citozină*). În macromolecula unui acid nucleic intră un număr mare de *mononucleotide*, unite între ele prin legături monofosfodiesterice, formate din H_3PO_4 dublu esterificat.

Se cunosc trei tipuri de acizi ribonucleici: ARN *mesager* ($mARN$), ARN *ribosomal* ($rARN$) și ARN *de transfer* ($tARN$). ARN *mesager*, descoperit de F. Jacob și J. Monod poartă *mesajul genetic*, conținut

în ADN, pe care îl transferă la ribozomi. Asupra modelului structural al macromoleculei ADN imaginat de S. D. Watson și F. H. C. Crick încă din 1962, Erlander de la Pasadena (S.U.A.) a semnalat (iunie 1974) unele nepotriviri neconfirmate însă pînă la data elaborării acestui curs.

26

GLUCIDE

Glucidele (gr. *glykys*, dulce), numite și *zaharide* sau *zaharuri* se formează în plantele verzi în cursul *fotosintezei*. După numărul atomilor de C din molecule, glucidele sînt : *dioze*, *trioze*, *tetroze*, *pentoze*, *hexoze* etc., pentozele și hexozele existînd în natură, iar celelalte fiind sintetice. După grupările aldehydă sau cetonă glucidele sînt *aldoze* (glucoza etc.) și *cetoze* (fructoza). Glucidele se clasifică și după numărul de glucide mai simple în care se transformă în cursul hidrolizei : *monozaharide*, *dizaharide*, *trizaharide*... *polizaharide*.

Mono-tetrazaharidele se numesc laolaltă *oligozaharide* (gr. *oligos*, puțin), spre deosebire de celelalte polizaharide.

26.1 MONOZAHARIDE

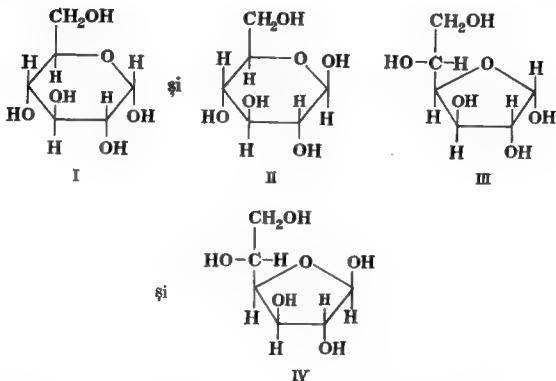
Cele mai însemnate dintre monozaharide sînt *pentozele*, $C_5H_{10}O_5$, și *hexozele*, $C_6H_{12}O_6$. Se cunosc patru *aldopentoze* : *D*(+) *xiloza*, *D*(-) *arabinoza*, *L*(+) *arabinoza* și *D*(-) *riboza*. Dintre acestea *D*(-) *riboza* și 2-dezoxi-*D*(-) *riboza* reprezintă componentele glucidice ale ARN și respectiv ADN. Cele două citopentoze sînt : *D-ribuloza* și *L-xiluloza*.

Cele mai importante hexoze sînt aldohexozele : *D*(+) *glucoza*, *D*(+) *manoza*, *D*(+) *galactoza* și cetohezoza numită *D*(-) *fructoza*, care reprezintă cele mai răspîndite monozaharide din natură, unde se află atît în stare liberă cît și sub formă de compuși (polizaharide și glucozide).

***D*(+) glucoza** (zahăr de struguri) se află în stare liberă în fructe și flori alături de fructoză și zaharoză. Se află, de asemenea, în mierea de albine (amestec echimolecular de *D*(+) glucoză și *D*(-) fructoză). *D*(+) glucoza combinată cu sine însăși sau cu alte monozaharide formează dizaharide ca *maltoza*, *lactoza*, *zaharoza* și *celobioza*, precum și polizaharide ca *amidonul* și *celuloza*. În organismul animal *D*(+) glucoza există liberă în sînge (*glicemie*) și sub formă de *glicogen*, depozitat mai ales în ficat. Valorile normale ale glicemiei sînt cuprinse între 0,8 și 1,3⁰/₁₀₀. Atît excesul

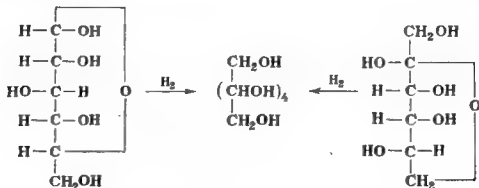
(hiperglicemie) cit și deficitul (hipoglicemie) produc apariția unor tulburări metabolice generale și de ordin nervos (polifagie, polidipsie, poliurie, glicozurie în diabetul zaharat etc.).

$D(+)$ (glucoza) are 4 C^* astfel încît numărul stereoizomerilor este $N = 2^n = 16$, fiecare dintre aceștia prezentîndu-se în cîte o formă α și o formă β reversibile ($\alpha \rightleftharpoons \beta$), forme descoperite cu prilejul studierii fenomenului numit *anomerie* (mutarotație). α - $D(+)$ glucoza și β - $D(+)$ glucoza au următoarele formule structurale *piranozice* I și II și *furanozice* III și IV :



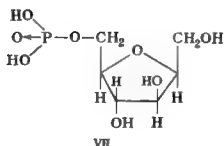
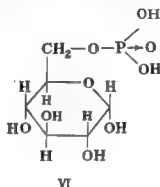
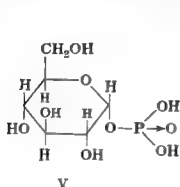
numite și *formulele perspective* ale lui W. N. Haworth.

Monozaharidele sînt cristalizate, incolore, dulci și solubile în apă. Prin reducere formează polioli. De exemplu, aldohexozele și cetohehexeze dau *hexitoli* :

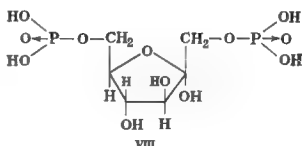


Dintre esterii fosforici ai monozaharidelor care participă la metabolismul glucidic cei mai însemnați sînt : *glucozo-1-monofosfat* (C o r i) V,

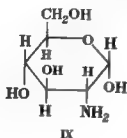
glucozo-6-monofosfat (Robison) VI, fructozo-6-monofosfat (Neuberger) VII și fructozo 1,6-difosfat (Harden - Young) VIII :



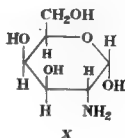
și



Dintre *aminoderivații* monozaharidelor cei mai însemnați sînt : *glucozamina* (chitozamina) IX și *galactozamina* (condrozamina) X. Glucozamina se formează prin hidroliza *chitinei* din tegumentul insectelor sub influența *chitinazei* care transformă chitina în chitozamină, determinînd astfel acumularea azotului animal în sol. Galactozamina este o componentă a *acidului condroitin-sulfuric* din țesutul conjunctiv și din cartilaje.



;



26.2. POLIZAHARIDE

Din două molecule de monozaharide rezultă prin condensare o moleculă de *disaharidă* și o moleculă de apă :



din trei molecule de monozaharide se formează prin condensare o moleculă de *trizaharidă* și două molecule de apă :



din patru molecule de monozaharide iau naștere prin condensare o moleculă de *tetrazaharidă* și trei molecule de apă :



Maltoza, *celobioza* și *lactoza* sînt dizaharide *reducătoare* (reduc reactivii Fehling și Tollens), iar *zaharoza* și *trehaloza* sînt dizaharide *nereducătoare*.

Zaharidele amintite mai sus se numesc laolaltă *oligozaharide*.

Polizaharidele (poliozele) sînt substanțe macromoleculare care se formează prin condensarea a n molecule de monozaharide cu eliminarea a $(n-1)$ molecule de apă. De exemplu, în cazul în care monozaharida este glucoza, formarea polizaharidei se reprezintă astfel :



Indicele de polimerizare n avînd o valoare foarte mare (necunoscută încă), molecula de apă poate fi neglijată, astfel încît formula moleculară a polizaharidelor numite *glucani* (poliglucani) este $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$.

Cele mai importante dintre polizaharide sînt *amidonul* (amilul) și *celuloza*. Amidonul este un amestec format din *amiloză* care este *neramificată* și *izoamiloză* care este *ramificată* și se numea în trecut *amilopectină*. Lanțul poliozidic al amilozei este răsucit în spirală și masa sa moleculară ajunge pînă la 500 000 *amu*, iar masa moleculară a izoamilozei ajunge pînă la 1 000 000 *amu*.

27

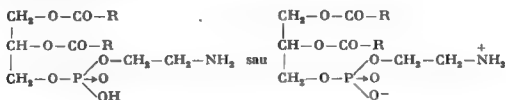
LIPIDE ȘI VITAMINE

27.1. LIPIDE

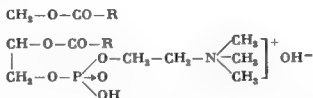
Lipidele sînt de două feluri : lipide *simple* (gliceride), despre care s-a amintit în 21.4.1. și lipide *complexe*. Dintre acestea din urmă menționăm : *glicerofosfolipidele*, *sfigomielinele* și *glicolipidele*.

— *Glicerofosfolipidele* formate dintr-un rest de glicerină, două resturi de acizi grași superiori, un rest de colamină sau de colină și un rest de H_3PO_4 . În grupul glicerofosfolipidelor intră : fosfogliceridele (acizii fosfatidici) despre care s-a vorbit în 16.1 (v. fig. 192), *etanolaminofosfolipide* (cefaline), *colinfosfolipide* (lecitine), *serinfosfolipide* și *acetalfosfolipide* (plasmalogene).

— *Etanolaminofosfolipidele* ale căror molecule conțin un rest de glicerină, un rest de etanolamină, două resturi de acizi grași superiori și un rest de H_3PO_4 :

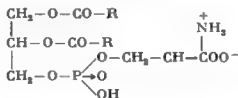


— *Colinfosfolipide* ale căror molecule sînt alcătuite dintr-un rest de glicerină, un rest de colină, două resturi de acizi grași superiori și un rest de H_3PO_4 :

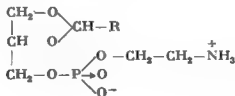


După poziția hidroxilului esterificat cu H_3PO_4 colinfosfolipidele prezintă o izomerie de poziție : 1 sau 3 colinfosfolipide (α -colinfosfolipide) și 2(β)-colinfosfolipide. Avînd caracter amfionic, colinfosfolipidele formează soluții coloidale cu apa. Fiînd tensioactive, astfel de lipide complexe numite și *lecitine* se îngrămădesc la suprafața de separare ulei-apă, regînd permeabilitatea membranelor. Hidroliza lecitinelor este efectuată de *lecitinaze*.

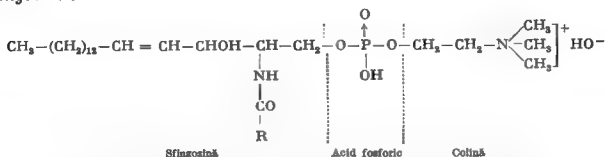
— *Serinfosfolipidele* ale căror molecule sînt formate dintr-un rest de glicerină, un rest de serină $HOH_2C-CH(NH_2)-COOH$, două resturi de acizi grași superiori și un rest de H_3PO_4 :



— *Acetalfosfolipidele* dau prin hidroliză glicerofosforiletanolamină și aldehide ale unor acizi grași. Una dintre cele mai probabile formule structurale ale acestor lipide complexe este :



— *Sfingomielinele*. Structural se aseamăna cu lecitinele, dar în locul glicerinei conțin un rest de sfingozină și, de aceea, se mai numesc *fosfosfingoze* :

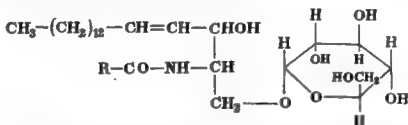


Acizii grași superiori frecvent întâlniți în sfingomieline sînt: acizii palmitic, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$ și lignoceric, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{22}-\text{COOH}$.

Din cantitatea totală de fosfolipide sfingomielinele se află în proporție de 5–7% în țesutul nervos, de peste 38% în plasma sanguină și de $28 \pm 5\%$ în globulele singelui.

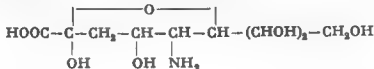
— *Glicolipide*. Lipidele care conțin în moleculă resturi de baze azotate și de glucide se numesc *glicolipide* și sînt de două feluri: *cerebrozide* și *ganglioze*.

Cerebrozidele se găsesc în creier, epinefrine, plămîni, eritro- și leucocite. În molecula cerebrozidelor intră, de exemplu, un rest de sfingozină, unul de acid gras și unul de galactoză :



De aceea cerebrozida amintită se numește *galactocerebrozidă*.

Gangliozele, descoperite de Klenk (1941) în creierul unor suferinzi de *histiocitoză lipidică* (sindrom Niemann-Pick)¹ conțin în moleculă un rest de sfingozină, unul de acid gras, trei resturi de glucide (cu precădere galactoză dar și glucoză) și un rest de acid *neuraminic* :



27.2. VITAMINE

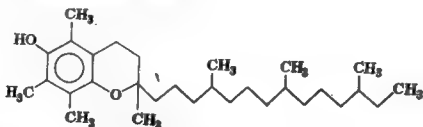
Sursa de provitamine și vitamine absolut necesare organismului animal și uman este reprezentată de hrana vegetală și de vitaminele sintetizate de flora bacteriană intestinală. Biosinteza provitaminelor și vitamini-

¹ Reticuloză dismetabolică în care la unii copii se produce o supraîncărcare cu fosfolipide (sfingomieline și lecitine) a celulelor din sistemul reticulohistiocitar mai ales din splină, ficat și creier, unde pot fi puse în evidență celulele Niemann-Pick. Acest sindrom se manifestă clinic prin anemie, leucocitoză, *hepato-* și *splenomegalie*.

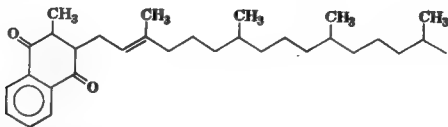
nelor aparținând exclusiv plantelor, rația alimentară a animalelor și omului trebuie să conțină și vitamine. Fără provitamine și vitamine organismul animal și uman se îmbolnăvește de *hipovitamineze* și *avitamineze* care pot produce uneori moartea.

Vitaminele, după solubilitatea lor în diferiți solvenți, se clasifică în două grupuri: vitamine *liposolubile* și vitamine *hidrosolubile* (acvosolubile). Din grupul vitaminelor liposolubile fac parte vitaminele *A*, vitaminele *D*, despre care s-a amintit, precum și vitaminele *E* și vitaminele ^{11}K . În grupul vitaminelor acvosolubile sînt incluse: vitaminele complexului *B*, vitamina *PP* și *acidul ascorbic* sau vitamina *C*.

Vitaminele *E* (tocoferoli) (gr. *tokos*, naștere + lat. *ferre* a produce) au fost izolate din uleiul embrionului de grâu. În lipsa lor se produc tulburări în metabolismul creatininei și al glucidelor. Asigurînd funcționalitatea aparatului genital vitaminele *E* se mai numesc și *vitaminele antisterilității*. Există 8 vitamine *E* (lichide incolore), dintre care patru au o catenă saturată care derivă de la fitol (α -, β -, γ - și δ -tocoferol) și patru ale căror catene au cîte trei duble legături (α -, β -, γ - și δ -tocotrienol). De exemplu, formula structurală a α -tocoferolului este:

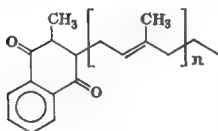


Vitamina K₁ (filochinona), existentă în plante verzi, are formula structurală:



A fost sintetizată prin condensarea 2-metilnaftohidrochinonei cu fitol în prezența acidului oxalic. Este un ulei galben, fotosensibil, produs în organismul animal de flora intestinală; în lipsa vitaminei *K₁* se produc tulburări în coagularea sîngelui.

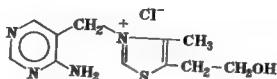
Vitaminele K₂ sînt sintetizate de bacterii, fiind cunoscute și sub numele de *menachinone-4*, -6, -7 sau -9 (după numărul resturilor izoprenice din catena laterală):



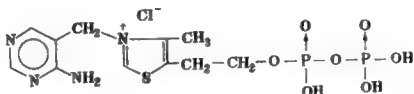
în care $n = 4, 6, 7, 9$.

Vitamine hidrosolubile. Complexul vitaminic B este un amestec format din vitaminele *B₁*, *B₂*, *B₆*, *B₁₂* etc. care sînt extrase din drojdia de bere. Există în coaja de orez, în legume verzi, lapte, ouă, mușchi etc.

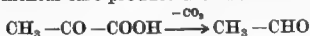
Vitamina B₁, tiamina sau aneurina există în tărițele de orez, în legume, fructe, lapte și drojdie de bere. Este o sare cuaternară de tiazoliu :



al cărui ester pirofosforic :

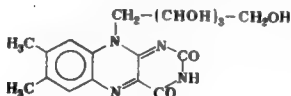


este cofermentul care produce decarboxilarea acidului piruvic :

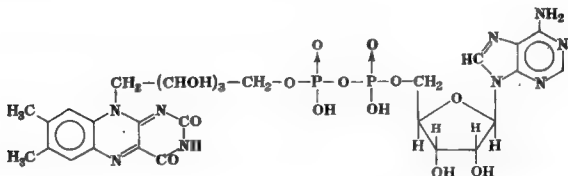


Consumatorii orezului decortecat, lipsit de vitamina B₁, se îmbolnăvesc de avitaminoză B₁, numită *beri-beri*.

Vitamina B₂, riboflavina sau 6,7-dimetil-9-D-ribitilizoaloxazina :

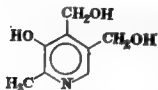


se află în drojdie de bere, ficat, rinichi etc. Vitamina B₂ intră în constituția FAD (flavinadenindinucleotidă) :



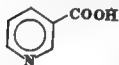
fiind coenzima fermentului galben al lui O. Warburg care activează respirația celulară. FAD-ul este și gruparea prostetică a flavoproteinelor ca, de exemplu, diaforazele I și II, D-aminoacidoxidaza etc.

Vitamina B₆, adermina, piridoxina (2-metil-3-hidroxi-4, 5-dihidroxi-metil)-piridina :



se află în drojdia de bere, grâu, porumb, creier, ficat etc. fiind sintetizată de flora bacteriană intestinală. Intră în alcătuirea unor enzime ca, de exemplu, *decarboxilazele*, *transaminazele*. *Avitaminoza B₆* produce carii dentare, distrofii musculare, esterie, insomnie etc.

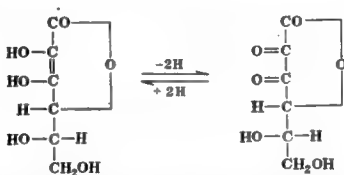
Vitamina PP, vitamina antipelagrosă, *niacina* sau factorul *PP* este amida *acidului nicotinic* (piridin-3-carboxilic) :



și există în spanac, roșii, lapte, carne etc.

Vitamina B₁₂, vitamina antianemică sau *ciancobalamina* se află în ficat, carne etc. Este o combinație complexă a cobaltului care se poate obține ca produs secundar la fabricarea streptomisinei din culturi de *Streptomyces griseus* și se folosește în tratamentul anemiei pernicioase (B i e r m e r).

Acidul ascorbic (vitamina *C*, vitamina antiscorbutică), izolată de S z e n t - G y ö r g y (1927) din cortexul suprarenalelor și din ardei. Este un reducător puternic (cristale *p. t.* 192°), oxidându-se la *acid dehidro-ascorbic* :



Se află în fructe și legume proaspete, mai ales în *Hippocae rhamnoides* (catină albă), măcieș, pătrunjel, citrice, cartofi etc. *Avitaminoza C* se numește *scorbut* și se tratează cu fructe citrice și legume proaspete.

BIBLIOGRAFIE

- Allinger, L. N., Allinger, J., *Structura moleculelor organice*, Editura științifică, București, 1973.
- Arnaud, P., *Cours de chimie organique*, Gauthier—Villars—Paris, 1965.
- Boyer, D. P., *The Enzymes*, Third Edition, Academic Press New York and London, 1973.
- Ciorănescu, E., *Medicamente de sinteză*, Editura tehnică, București, 1966.
- Dumitru, I. F., Mager, S., Turcu, A., *Biochimie generală*, Editura didactică și pedagogică, București, 1973.
- Dumitru, I. F., Iordăchescu D., *Enzime*, Editura medicală, București, 1974.
- Harper, A. H., *Précis de Biochimie*, Les Presses de L'Université Laval, Québec, Armand Colin, Paris, 1965.
- Heggin, R., *Diagnosticul diferențial al bolilor interne*, Editura medicală, București, 1969.
- Hofman, E., *Dinamische Biochemie*, Editura Academiei, Berlin, 1966.
- Ionescu, Al., ș.a., *Efectele biologice ale poluării mediului*, Editura Academiei Republicii Socialiste România, București, 1973.
- Julg, A., *Chimie cuantică*, Editura științifică, București, 1971.
- Manta, I., ș.a., *Biochimie medicală*, Editura didactică și pedagogică, București, 1968.
- Marinescu, A., *Probleme de chimie*, Editura didactică și pedagogică, București, 1971.
- Negoiu, D., *Tratat de chimie anorganică*, vol. I și vol. II, Editura tehnică, București, 1972.
- Nenițescu, C. D., *Chimie organică*, Ed. a VII-a, vol. I, Editura didactică și pedagogică, București, 1974.
- Nenițescu, C. D., *Chimie organică*, Ed. a VII-a, vol. II, Editura didactică și pedagogică, București, 1974.
- Nenițescu, C. D., *Chimie generală*, Editura didactică și pedagogică, București, 1972.
- Oeriu, S., *Biochimie medicală*, Editura didactică și pedagogică, București, 1974.
- Pauling, L., *Chimie generală*, Editura științifică, București, 1972.
- Rabega, C., *Familia halogenilor*, Editura științifică, București, 1967.
- Rabega, C., *Chimie generală*, Editura didactică și pedagogică, București, 1970.
- Rabega, C., Rabega, M., *Chimie pentru admitere în facultate*, vol. I și vol. II, Editura Albatros, București, 1973.
- Rabega, M., Rabega, C., *Atomii, molecule, ioni*, Editura Ion Creangă, 1974.
- Raicu, P., Ionescu-Varo, M., Gancevici, G., Molescu, G., *Celula*, Editura Academiei Republicii Socialiste România, 1973.
- Seaborg, T. G., Corliss, R. W., *Omul și Atomul*, Editura științifică, București, 1974.
- Voronkov, M. G., Zelcian, G. I., Lukevič, E., *Siliciul și viața*, Editura științifică, București, 1974.
- Zsako, I., *Chimie fizică*, Editura didactică și pedagogică, București, 1973.

INDICE ALFABETIC

A

Abbe g, R. și Bodländer, regula 129
Absorbție 74
Abundență a izotopilor 108
Acetal 362
Acetalfosfolipide (v. plasmalogene) 415, 416
Acetamidă 391
Acetanilidă 390
Acetat bazic de plumb 294
 — de aluminiu dibazic 266, 373
 — — testosteronă 341
Acetazolamidă (Diamox) 291
Acetilcoenzima A 374
Acetilcolină 395
Acetilcolinesteraze 395
Acetilenă 299
Acetiluree 385
Acetofenonă 361, 365
Acetonă 303, 361, 365
Acetonitril 394
Acid abietic 319
 — acelaic 370
 — acetic 299, 303, 314, 369, 373
 — acetilacetic (β -cetobutiric) 376
 — acetilsalicilic (aspirină) 379
 — acetondicarboxilic 378
 — aconitic 378
 — acrilic 373
 — adipic 370, 393
 — alcanolic 314
 — aminoacetic (v. glicocol) 315, 400
 — γ -aminobutiric (GABA) 401
 — α -aminoglutaric (glutamic) 401
 — α -amino- β -hidroxibutiric (v. treonină) 400
 — α -amino- β -hidroxipropionic (v. serină) 400
 — α -amino- β -sulfhidrilpropionic (v. cisteină) 400
 — α -aminopropionic (α alanină) 400
 — β -aminopropionic (β -alanină) 401

Acid aminosuccinic (v. acid aspartic) 269, 401
 — antranilic (orto-aminobenzoic) 401
 — arabic 369
 — ascorbic (v. vitamina C) 420
 — aspartic 269, 401, 403
 — behenic 369
 — benzoic 27, 369, 373
 — boric 288
 — butiric 369, 373
 — caprilic 369, 373
 — caprinic 369, 373
 — capronic 369, 373
 — carbamic 384
 — carbonic 384
 — α -cetoglutaric 374
 — γ -cetovalearianic (levulic) 320
 — cianhidric (nitril formic) 394
 — cianic 385
 — citric (hidroxitricarballic) 374, 378
 — 6-clordifenil-2,2'-dicarboxilic 309
 — colanic 334
 — colic (3, 7, 12-trihidroxicolanic) 334
 — condroitinsulfuric 414
 — crotonic 376
 — dehidroascorbic 420
 — dezoxicolic 334
 — dezoxiribonucleic (ADN) 411
 — difenic 309
 — digalic (metagaloilgalic) 379
 — α , α -dimetilglutaric 325
 — dimetilmalonic 325
 — α , α -dimetilsuccinic 325
 — elaidinic (elaidic) 309, 374
 — enantic 369
 — etensulfonic 388
 — fluorhidric 286
 — folic (pteroilglutamic) 405
 — formic 314, 369, 373
 — fosforic 284, 285
 — ftalic 370
 — fumaric 308, 376
 — geric 325

Acid glicodezoxicolic 334
 — glicolic (hidroxiacetic) 375, 376
 — glicoliticolic 334
 — glucuronic 343
 — glutamic 269, 401, 403
 — hemimelitic 370
 — hexaclorostanic 28
 — hexafluosilicic 286
 — hexahidroxiantimonice 13, 130
 — hexahidroxistanic 130
 — β -hidroxibutiric 376
 — 15-hidroxipentadecanoic 379
 — δ -hidroxivalerianic 378
 — izobutiric 369, 373
 — izoftalic 370
 — izovalerianic 369
 — lactic (α -hidroxipropionic) 304, 375, 376
 — lauric 369
 — lignoceric 417
 — litocolic (3-hidroxicolanic) 334
 — maleic 308
 — malic (monohidroxisuccinic) 375, 377
 — malonic 370, 374
 — mandelic 368, 377
 — melitic 370
 — metacrilic (metilacrilic) 373
 — *meta*-aminobenzoic 401
 — metatoluic 369
 — metiletilacetic 369
 — mezotartaric 377
 — miristic 369
 — monocloracetic 376
 — α -naftoic 369
 — β -naftoic 369
 — neuraminic 417
 — 6-nitrodifenil-2,2-dicarboxilic 309
 — oleic 309, 374
 — ortosulfobenzic 392
 — ortotoluic 369
 — oxalic 299, 301, 370, 374
 — palmitic 369, 373, 417
 — paraaminobenzoic (PAB) 402
 — paraaminosalicilic (PAS) 379
 — paratoluic 369
 — pelargonic 369, 373
 — percloric 130
 — performic 409
 — periodic 130
 — picric (v. 2,4,6-trinitrofenol) 353
 — pimelic 370
 — propionic 314, 369
 — pteric 405
 — ribonucleic de transfer (ARN_t) 411
 — — mesager (ARN_m) 411
 — — ribozomal (ARN_r) 411
 — ricinoleic 376
 — salicilic (ortohidroxibenzic) 379
 — sebacic 370
 — silicic 286
 — spiro-heptan-2,6-dicarboxilic 307
 — stearic 369, 371, 373

Acid suberic 370
 — sulfuric 286
 — tartaric (dihidroxisuccinic) 304, 375
 — taurocolic 333
 — tauroliticolic 334
 — teluric 130
 — tereftalic 370
 — trimelitic 370
 — trimetilacetic 369
 — trimezic 370
 — uric 299
 — valerianic 369
Acidoliză 357
Acidoză 258
Acizi alcoolici 375
 — aldonici 375
 — anionici 254
 — biliari 333
 — Brønsted (donori de protoni) 254
 — carboxilici 368
 — cationici 254
 — crotonici 373
 — dezoxiribonucleici (ADN) 411
 — dicarboxilici 370, 374
 — fenolici 379
 — fosfatidici (α și β) 350
 — grași 370
 — Lewis (acceptori de electroni) 254
 — monocarboxilici 368, 369
 — neutri 254
 — nesaturați 373, 376
 — nucleici 285, 411
 — — virali 299
 — policarboxilici 368, 370
 — ribonucleici (ARN) 411
 — zaharici 375
Acrilonitril 323, 394
Actinide 126
Actiniu 110
Addison, Thomas, boala 278, 343, 346
Adenină 411
Adonitol 351
Adrenalină 291, 390, 396
Adrenosteronă 347
Adsorbant 230
Adsorbat 230
Adsorbție 189, 230
 — activată 189
 — cromatografică (v. cromatografie) 230
 — prin forțe van der Waals 189
Aer de heliu 15
Aeroemulsie 246
Aerosol 19, 246
Aerosuspensie 246
Afinitate pentru electroni 12
Agent așchilant 360
 — cation-activ (v. săpun invers) 388
 — de flotație 246
Albumine 408
Albuminurie 294

- Alcadienă 316
 Alcaloză 290, 346
 Alcan 300, 314
 Alcanol 268, 314
 Alchenă 317
 Alchil 300
 Alchină 317
 Alcool (v. alcanol) 268, 348
 Alcool alilic 303
 — benzilic 27, 348
 — butilic primar 303
 — secundar 303
 — terțiar 303
 Alcooldehidrogenază 296
 Alcool etilic (etanol) 348
 — izobutilic 303
 — metilic (metanol) 348
 — vinilic (etenol) 352
 Alcooli monohidroxilici (monoli) 348
 — nesaturați 348
 — polihidroxilici (polioli) 348
 — primari 348
 — secundari 348
 — terțieri 348
 Alcoxid 301
 Aldehidă acetică (etanal) 303, 360
 — acrilică (propenal) 365
 — benzoică 365, 367
 — cinamică (fenilpropenal) 18, 26, 364
 — crotonică (butenal) 26
 — formică (metanal) 360
 — glicolică (etanolal) 315
 — levulică 320
 — piruvică (metilgloxal) 365
 — tricloracetică (cloral) 362
 Aldehide alifactice 360
 — aromatice 360
 Aldohexoze 412
 Aldol (aldehidă-alcool) 26, 364
 Aldolizare 26, 364
 Aldopentoză 412
 Aldosteron 291, 345
 Aldosteronurie 346
 Aldoze 412
 Aldoximă 363
 Alenă (propadienă) 306
 Alfaalanină (α -alanină) 400
 Alfametilstiren (α -metilstiren) 323
 Alfanaftilamină (α -naftilamină) 390
 Alfanaftol (α -naftol) 353
 Alizarină (1,2-dihidroxi-antrachinonă) 317, 366
 Allen și Doisy, test 342
 Alocimen 318
 A m a g a t, legea 178
 Amestec racemic 305
 — răcitor 205
 Amfinatochinonă (2,6-naftochinonă) 366
 Amflon (ion dipolar) 398
 Amfion macromolecular 408
 Amfolit 253
 Amide alifactice 391
 — aromatice 391
 — disubstituite 391
 Amide monosubstituite 391
 — primare 391
 — secundare (imide) 391
 — terțiare 391
 Amidon (amil) 287, 412, 415
 Amigdalină 368
 Amilază (ptialină) 293
 Amiloză (amilopectină) 415
 Amine alifactice 389
 — aromatice 389
 — primare 389
 — secundare 389
 — terțiare 389
 Aminoacidurie generală 295
 Aminoacizi 395, 398
 — esențiali 404
 Aminoalcan 314
 Aminoalcooli 395
 Aminobenzen (anilină) 299, 390
 Aminoetanol (v. colamină) 315, 395
 Aminofenoli 395
 Aminoplaste 366
 Amofos 287
 A m p è r e, André-Marie 53
 Anabolizant 341
 Anaclohidrie (achilie) 279
 Anafereză 227, 408
 Analiză calitativă 43
 — cantitativă 43
 — conductometrică 43
 — conformațională 312
 — potențiometrică 43
 A n d e r s o n, C. 119
 A n d r e w s, T h o m a s 181
 3,17-Androstendionă 340
 Anemie hemolitică 294
 Anestezină 404
 Anetol 358, 359
 Aneurină (v. tiamină, vitamină B_1) 282
 Angiografie 85
 Anhidridă acetică 382
 — acetoformică 382
 — benzoică 382
 — citraconică (metilmaleică) 378
 — ftalică 382
 — itaconică 378
 — maleică 309
 — succinică 382
 Anhidride acide 381
 Anilină 299, 390
 Anizotropie 162
 — discontinuă 164
 Anomerie 413
 Anserină 406
 Anteraxantină 329
 Anticorpi 407
 Antidetonant 294
 Antiferomagnetism 136
 Antilegătură 142
 Antipod optic (enantiomer) 304
 Antispumant 246
 Antracen 315, 317, 366
 Antrachinonă 361, 366

Apă de cristalizare 236
 — — hidratate 236
 — legată 236
 — liberă 236
 — oxigenată 320
 Apatită 286
 Ape mume 23
 Apoferritină 298
 Arabinoză 351, 412
 Arabitol 351
 Arene monociclice 317
 — policiclice 317
 Areometru 207
 Arginază 297
 Arginină 401, 403
 Argininfosfat 285
 Arrhenius, Svante 188, 197
 Aslan, Ana 404
 Asparaginază 269
 Astacină 329
 Astatin 9
 Astaxantină 329, 330, 349
 Aston, Francis William, scară 57
 — — — spectrograf 55, 108
 Auroxantină 329
 Autotrof 288
 Avogadro, A. legea 54
 — — numărul 47, 61, 62, 135, 203
 Axeroftol (v. vitamină A₁) 327
 Azometine (baze Schiff) 364
 Azotat de amoniu 284
 — — calciu (v. salpetru de Norvegia) 284
 — — potasiu 284
 — sodiu (v. salpetru de Chile) 284
 Azotiperite (iperite azotate) 360
 Azotobacter 283
 Azulenă 319
 Azurită 266

B

Bachelite 367
 Baeyer, Adolf von, teoria tensiunii
 în cicluri 311
 BAL (British Anti-Lewisite, 2,3-dimercapto-
 propanol) 296
 Balanță de torsiune (v. Eötvös Lo-
 rand) 46
 Balata 320
 Balmer, J. J., seria 76
 Bandă de conducție 12, 168
 Barieră de potențial 168
 Barkla, C. G. 83
 Bartlett, T. 120
 Basedow, boala 280
 Baze anionice 254
 — neutre 254
 — pirimidinice 411
 — purinice 411
 Bequerel, Henry 109
 Beckmann, E., termometru 218
 — — transpoziția 393

Benzaldehidă (v. aldehidă benzoică) 365, 367
 Benzen 154, 300
 Benzidină 357
 Benzofenonă 365
 Benzoină 366
 Benzonitril 394
 Beri-beri (avitaminoză B₁) 419
 Bernall, John 159
 Berthelot, M. 299
 Berthollet, Claude Louis 48
 Berzelius, Jakob Jöns 64, 299
 Betaalanină (β-alanină) 401
 Betacaroten (β-caroten) 325
 Betanaftol (β-naftol) 353
 Bethe, Hans Albrecht, ciclu 124
 Biltz, procedeu 234
 Biocatalizator 190
 Biocataliză 190
 Bioelement 274
 Biot, J. B. 304
 Bitum 282
 Biuret 385
 Bixindialdehidă 325
 Bloch, F. 168
 Bodanski, unitate 285
 Boisbaudran, Lecoq de 127
 Bohr, Niels, magneton 90
 — — model atomic 86
 Bohr-Sommerfeld, model atomic 89
 Boltwood, B. 110
 Boltzmann, Ludwig, constanta 73,
 178
 Bombă calorimetrică 194
 Bor 288
 Borax 288
 Borneol (camfor de Borneo) 319, 348
 Born, Max 94
 Borohidruă de sodiu 409
 Boyle, Robert 172, 173
 Brackett, F. S., seria 78
 Bradicardie 290
 Bragg, Lawrence (junior) 82
 Bragg-Vulf, legea 82
 Bragg, William H. (senior) 82, 89
 Bredig-Svedberg, metoda 222
 Brillouin, L. 168
 Broek, van der 84
 Broglie, Louis de, relația 94
 Brom 279
 Bromcian 409
 Bromhidrat de dietiloxoniu 357
 — — dimetiloxoniu 357
 Bromism 279
 Brønsted, J. N. și Lowry, T. M.,
 teoria 253, 398
 Brown, Robert, experiment 171
 Büchner, plinie 22, 223
 Bugenberg de Jong, N. G. 240
 Bunsen, R. 208
 Butan normal 303
 Butanonă 314
 Butantetrol (v. eritritol) 305, 348, 349
 Butenal 364

Butenaddt, A. 340
γ-Butirolactonă 378
Butlerov, Aleksandr Mihailo-
vici 14, 45, 299, 364

C

Cafeină 299
Calcemie 292
Calcitonină 293
Calciu 292
Calcul nazal (rinolit) 293
— renal 374
— salivar 293
— stoechiometric 65—72
Californiu 10
Calomel 296
Căldură atomică 64
— de dizolvare 205
— — formare 194
— — neutralizare 255
— — reacție sub presiune constantă 193
— — — volum constant 193
— molară 195
— — de ardere 194
Cameră cu bule 115
— — ceață 115
Cannizzaro, Stanislao, reacția 27
384
Caprolactamă 393
Capron (relon, perlon L) 393
Captură K 115
— L 115
Carbilamină (izonitril) 395
Carbonat acid de amoniu 284
Carbonatapatită 285
Carbon cuaternar 300
— primar 300
— secundar 300
— terțiar 300
Carboxipeptidază 269, 409
Carnozină 406
Carom 324
Carotaj radioactiv 125
Carotenază 327
Caroteni (provitamine A) 327
Carotenodermie 329
Carotenemie 329
Carotenoizi 324, 348
Carr-Price, reacția 328
Carvacrol 353, 355
Carvomentol 319, 348
Cassius, purpură 243
Cataforeză 227, 408
Catalaze 188, 294, 297, 410
Cataliză 187
Catalizator 187
Catecholamine (cateholi) 291, 398
Cationit 367
Cauciuc 299, 320
Caustobiolitic 316
Cazeină 367, 410

Celobioză 412
Celulă fotoelectrică 80, 169
— osmotică (v. osmometru) 212
Celuloză 412, 415
Centrifugare 20, 21
Centrifuge 21
Cerebrocupreină 295
Cerebrozide 417
Cernere 23
Ceruloplasmină 294
Cetone alifatică 361
— aromatică 361
— mixte 361
17-Cetosteroizi 347
Cetoxime 363
Cetoze 412
Charles, J. A., legea 176
Chimotripsină 409
Chinitol-cis 351
Chinitol-trans 351
Chinone (dicetone aromatice) 361
Chitină 414
Chitinază 414
Chitozamină (glucozamină) 414
Cianamidă de calciu 284
Cianat de amoniu 385
Ciancobalamină (v. vitamina B₁₂) 298
Cianhidrol (cianhidrină) 363
Cianogen (cian, etandinitril) 394
Cibet 368
Cibetonă 368
Cicladienă 317
Ciclan (cicloparafină) 317
Ciclofosamidă (endoxan, citoxan) 360
Ciclohexan 300, 312
Ciclohexandiol 349, 351
Ciclohexanhexol (inozitol) 349, 351
Ciclohexanpentol (quercitol) 349, 351
Ciclopentan 300
Ciclu α-iononic 326
— β-iononic 325
Cilindrurie 294
Cimen (metil-para-izopropilbenzen) 318
Cinetică chimică 182
Cisteină 282, 297, 400, 403
Cistină 282, 400
Citocromi 297, 410
Citronelol 318, 348
Clark 11
Clarke, Frank 11
Cleve, P. T. 127
Clivaj 164, 371
Clor 278, 279
Cloracetofenonă 365
Cloral (v. aldehidă trichloracetică) 362
Cloremie 278
Clorhidrat de dietiloxoni 357
— — dimetiloxoni 357
— — morfină 234
Clorofilă 287, 291, 319
Cloroformat de etil 383
— — metil 383
Cloroplast 325

- Cloropren (2-clorbutadien) 324
 Clorotiazidă (diuril) 291
 Clorură de acetil 381
 — — benzoil 381
 — — carbamil (clorură de uree) 383
 Clupeină 408
 Coacervare 240, 241
 Coacervat 240, 241
 Coagulare 233
 Coalescență 240
 Cobalt 298
 Cobaltoterapie 125
 Coborire molală a punctului de solidificare (constantă crioscopică) 218, 219
 Cocarboxilază (v. tiaminpirofosfat) 285, 297
 Coeficient de absorbție a unui gaz 208
 — — solubilitate 206
 Coeziune 45
 Colaps vascular periferic 290
 Colargol 243
 Colecalciferol (v. vitamină D_3) 335
 Colestan 332
 Colestanol 332, 348
 Colesterol 331, 348
 Colină 395
 Colinesterază 292, 297
 Colinfosfolipide (lecitine) 415, 416
 Colofoniu (saciz) 319
 Coloid 220
 — — electrolitic 236
 — — protector 242
 Combinație liniară a orbitalilor atomici (L.C.A.O.) 142
 Compoziție izotopică 108
 Concentrație a ionilor de hidrogen 256
 — — molală 206, 207
 — — molară 206, 207, 215
 — — procentuală 206, 207
 Condrozamină (galactozamină) 414
 Conductometrie 44
 Conformer 310
 Congelare fracționată 18
 Conjugare $p-\pi$ 153, 390, 392
 — — $\pi-\pi$ 153
 Constantă Boltzmann (k) 73, 135, 178
 — — crioscopică 218, 219
 — — Curie 135
 — — de aciditate 250, 372
 — — — termodinamică 250, 372
 — — bazicitate 252, 389
 — — de deintegrare radioactivă (λ) 111
 — — — ionizare 199
 — — dielectrică (ϵ) 198
 — — ebullioscopică (E) 218
 — — Planck (h) 78, 79
 — — Regnault (R) 177, 188
 Contor de scintilație 115
 Coolidge, tub 80
 Cooper, A. S. 299
 Copolimerizare 323
 Coprostan 332
 Coprostanol 332, 348
 Coroziiune 204
 Coroziiune electrochimică 204
 Corpus luteum (corp galben) 342
 Corticosteron 343
 Corticotropină (ACTH) (v. hormon adrenocorticotrop) 291, 343, 406
 Cortizol 343
 Cortizon 289, 291
 Cottrell, procedeul 228
 Coulomb, Charles, legea 72
 Cozimază 297
 Creatinfosfat 285
 Crep 320
 Crezoli 353
 Crioscop 219
 Crioscopie 218, 219
 Criptoxantină 329, 348
 Cristal 161—169
 Cristale lichide 170
 — — mixte 17
 Cristalizare fracționată 23
 Cromatografie 44, 230
 Cromatogramă 230
 Cromoproteide 407
 Crookes, William, tub 80
 Cross linking effect 360
 Crotonizare 26, 364
 Cumulene 306
 Cuproxam (reactiv Schweizer) 236
 Cupruproteină 294
 Curbă de neutralizare 255
 Curide 126
 Curie, M. și P. 109
 Curie, punct 135, 136
 — — unitate 115
 Cushing, sindrom 291, 343

II

- Dalton, John, legea referitoare la dizolvarea unui amestec gazos într-un lichid 209
 Dalton, John, legea proporțiilor multiple 51
 Dalton, unitate (uma) 57
 Davisson, C. 94
 Debiérne, A. 110
 Debye 149
 Debye, Peter 149, 171, 200
 Decalină 313
 Decarboxilaze 420
 Defect de masă 121, 122
 Defectoscopie 85
 Deflegmare (fracționare) 18
 Degenerescență hepato-lenticulară 295
 Dehidroaxeroftol (v. vitamină A_2) 328, 348
 7-Dehidrocolesterol 335, 348
 11-Dehidrocorticosteron 343
 22-Dehidroergosterol 336
 7-Dehidrostosterol 336
 7-Dehidrostigmasterol 336
 Democrit 44
 Dempster, A. J., spectrograf 108

Densitate a ionilor în plasmă 182
 — de probabilitate (ψ^2) 95, 96
 Descompunere chimică 24
 — enzimatică 24
 — fotochimică (fotoliză) 24
 — termică 24
 Desorbție 190, 230
 Detentă 181
 Detergent 247, 388
 Determinare colorimetrică a pH-ului 258
 — potențimetrică — —258
 Deuteriu 10, 107
 Deuteron 10, 107
 Dewar, structură 154
 11-Dezoxicorticosteron (DOCA) 290
 11-Dezoxicortizol 345
 Dezoxiriboză 411, 412
 Diabet bronzat 297
 — insipid 346
 — zaharat 289
 Diacetat de aluminiu monobazic 373
 Diacetil (butandionă) 361, 366
 Diaforaze 419
 Dialdehide 361
 Dializă 17, 273
 Dializor 17, 223
 Diamagnetism 131, 134
 Diaminobutan (putresceină) 390
 Diaminohexan 393
 Diaminopentan (cadaverină) 390
 Diatomit 230
 Diazot 283
 Diazotare 352, 353
 Dibenzantracen 317
 Dibenzil 366
 2,4-Dibromfenol 353
 Dibromindigo (purpură) 279
 Dibromtirozină 279
 Dibromură de carbonil 383
 Diketone alifactice 361
 — aromatice 361
 2,5-Dicetopiperazine 399
 Diclanură mercurică 296
 Diclordietilsulfonă 360
 Diclordietilsulfoxid 360
 Diclorură de carbonil (v. fosgen) 383
 — — ftalil 381
 — — oxalil 381
 — mercurică 296
 Dielcometrie 44
 Dietilamină 390
 Dietilditiocarbamat 295
 Dietileter 356, 357
 Difenil 309
 Difenileter 356
 Difenil-dinaftil-alenă 306
 Difenol 355
 Difosfat de dietildihidroxistilben 342
 Difractare a razelor X prin cristale 81—82
 Difrakție electronică 94
 Difuziune 17, 45, 171, 210
 — combinată a luminii (v. Raman, efect) 43

Digitală (digitalis purpurea) 334
 Digitonină 334
 Digliceride 386
 1,2-Dihidroxiantrachinonă (alizarină) 317, 366
 3,5-Diidrotirozină 279, 281, 402
 2,3-Dimercaptopropanol (v. BAL) 296
 Dimetileter 356
 Dinamită 350
 2,4-Dinitrofenol 353
 2,4-Dinitrofluorbenzen 409
 Dioxigen 281, 287
 Dioze (dizaharide) 412
 Diptide 406
 Dirac, Paul Adrien Maurice 94
 Dismutație (disproporționare) 24, 27
 Disociație electrolică 196—199
 — termică 192
 Distilare fracționată 18
 — izotermă 213
 — în vacuum (vid) 18
 Distrofie endemică tireopată (DET) 280
 Diterpenoide 316
 Diuretic 289
 Dizaharide 412, 414
 Dizolvent 15
 Dizolvare fracționată 23
 Dolomit 286
 Donnan, F., teoria 237
 Dorn, efect 227
 Du Bois Raymond, Emile 230
 Dulcitol 351
 Dulong, P. L. și Petit, A., regula 63
 Dutrochet, R. osmometru 212
 Dvimangan (reniu) 127

E

Ebonită 322
 Ebuloiscop 218
 Ebuloiscopie 217—218
 Echilibru acido-bazic 289
 — chimic 184
 — radioactiv 113
 Echivalent chimic 48—51, 192
 — electrochimic 203
 — gram 49, 206
 Ecvilenină 341, 353
 Ecvilină 341, 353
 Edem pulmonar 281
 Edestină 408
 Efect alosteric 410
 — de conjugare 153
 — — curgere 227
 — — nivelare 248
 — — sedimentare (v. Dorn, efect) 227
 — electromer 152
 — Faraday-Tyndall 224, 225

- Efect fotoelectric 45, 79, 80
 — — invers 82
 — — Joule-Thomson de încălzire 181
 — — — răcire 181
 — termic (căldură de reacție) 193
 — termoelectric 45
 — tunel 168
 Efedrină 396
 Einstein Albert, ecuația fotoelectrică 79, 171, 224
 Ekaaluminu (galiu) 127
 Ekabor (scandiu) 127
 Ekamangan (tehneti) 127
 Ekaradon (Ekaemanație de radium) 128
 Ekasiliciu (germaniu) 127
 Ekatanal (poloni) 127
 Electro dializă 223
 Electro dializor 223
 Electroforeză 227
 Electrolit 30
 Electro liză 30, 201, 202
 Electronegativitate 129
 Electronvolt 47
 Electroosmoză 227
 Electropozitivitate 129
 Element chimic 9
 — — organogen 300
 Emulgator (stabilizator) 244
 Emulsie 221, 243
 Emulsionare 244
 Emulsoid 235
 Endosmoză 212, 215
 Energie de activare 188
 — — ionizare 12, 131
 — — legătură moleculară 147
 — — — nucleară 121
 — — rezonanță 155
 — internă 195
 — superficială 229
 Enoli 348, 352
 Entalpie 195
 Entropie 73
 Enzime 190, 407
 Eötvös, Lorand 46
 Epicolesterol 340
 Erbicide 299
 Ergocalciferol (v. vitamină D₂) 333, 348
 Ergosterol (v. provitamină D₂) 331, 333, 348
 Eritritol 305, 348, 349
 Eritrocupreină 294
 Eritropoieză 298
 Ester etilic al acidului carbamic 384
 — metilic — — — 384
 — Cori 413
 — Harden-Young 414
 — Neuberg 414
 — Robison 414
 17 α -Estradiol 342
 17 β -Estradiol 340, 342, 353
 Estragol 358, 359
 Estratrien 341
 Estriol 353
 Estronă 342, 353
 Etanal 314, 352, 365, 367
 Etandial (v. glioxal) 315, 361, 365
 Etandiol (v. α -glicol) 301, 315, 348
 Etanol 348
 Etanolal 315
 Etanolaminofosfolipide (cefaline) 415, 416
 Etenol 352
 Eter etilic 356, 357
 Eteri alifatici 356
 — aromatici 356
 — fenoli naturali 359
 — micști 356, 357
 Etilfenileter (fenetol) 357
 Etilizonitril 395
 Euforbiaceae 320
 Eugenol 358, 359
 Euler, von 327
 Evaporare 24
 Exaltolidă 379
 Exaltionă (ciclopentandecanonă) 368
 Exosmoză 212, 215
 Experiența perechilor 119
 Exponent al acidității ($pK = -\lg K$)' 372
 Exscoză 290
 Eyring, H. 171
- F**
- Factori pedo-climatici 275
 — gușogeni 280
 Fajans Kasimir 114
 Faraday (F), constanta 203, 239
 Faraday Michael 181, 203
 Fază dispersă 19, 221
 Fehling, reacția 365, 415
 Fenantren 316
 Fenazină 391
 Fenilalanină 400
 Fenilendiamine 391
 Fenilhidrazină 363
 Fenilhidrazonă 363
 Fenilizotiocianat 409
 Fenol 352
 Fenolază 294
 Fenoli monohidroxilici (monofenoli) 352
 — polihidroxilici (polifenoli) 352
 Fenoloxidaze 410
 Fenoplaste (bachelite) 366, 367
 Fenoxid 301, 353, 356
 Ferite 136
 Feritină 298
 Fermentație alcoolică 24
 — lactică 376
 Fermi, unitate 119
 Fermi, Enrico 123, 168
 Feromagnetism 131
 Fersman, Aleksandr Evghenovic 11
 Fibre poliamidice 393
 Fibrinogen 293, 408

Fibroină 408
 Fick, A., legea 211
 Fier 297
 Fierbere — condensare a vaporilor 24
 Filtrare 20, 22
 — sub presiune 22
 — în vacuum 22
 Filtru-presă 22
 Fischer, E. 299, 408
 Fisilune nucleară 10, 123
 Fitol 319, 348
 Fitină 293, 352
 Fitoplancton 282
 Fitoporfirine 316
 Fitosterol 331
 Fixanol 388
 Fizică chimică 42
 Flavinadenindinucleotid (FAD) 419
 Flavoxantină 329, 330
 Flerov, G. N. 10
 Floroglucină 355
 Flotație cu spumă 246
 — — ulei 245
 Fluid 171
 — supracritic 180
 Fluor 277
 Fluoropatită 277
 Fluoroză 278
 Formamidă 391
 Formol (formalină) 366
 Forțe nucleare 119
 — van der Waals 172, 189, 190
 Fosfatază acidă 285
 — alcalină 285
 Fosfat diacid de amoniu 287
 — monoacid — — 287
 — neutru — — 287
 Fosfaturie 285
 Fosfogliceride 415
 Fosfolipide 285
 Fosfoproteide 285, 367, 407, 410
 Fosfor 284
 — alb 284
 Fosforit 286
 Fosgen 315, 382
 Fotoconductor 169
 Fotoelectron 79
 Fotoliză 24, 336
 Foton 78
 Fotosensibil 79, 169
 Fotosinteză 125, 412
 Frenkel, I. I. 123, 171
 Freundlich, H. 170, 232, 240
 Friedel, Charles 169
 Frisch, O. R. 123
 Fructoză 412
 Ftalidă 379
 Ftalimidă 392
 Fumarază 377
 Fuziune nucleară 123, 124

G

Gadolinu 134
 Galactoză 412
 Galactozamină (condrozamină) 414
 Galaliț 367
 Galat de bismut dibazic (dermatol) 380
 Gale (gogoși de ristic) 380
 Galvanoplastie 204
 Gammagrafie (defectoscopie cu raze γ) 86
 Ganglioizide 417
 Gangă 23
 Gapon, F. 120, 230
 Gay-Lussac Joseph Louis, legea volumelor constante 54
 Gaz monoatomic (rar) 11
 — perfect 172
 — real 172
 Gaz-volumetrie 43
 Geiger-Müller, contor 115, 116, 125, 280
 Gel 240
 — sineretic 242
 Gelatinizare (gelifiere) 240
 Gențiobioză 368
 Geranial (citral- α) 318
 Geraniol 318, 348
 Germer, L. H. 94
 Gerovital H_2 404
 Ghiorso, Albert 10, 136
 Gibbs, Josuah Willard (v. regula fazelor) 19, 231
 Gibbs, unitatea 232
 Gigaelectronvolt (GeV) 47
 Glicemie 412
 Gliceride 373
 Glicerină 348, 349
 Glicerofosfolipide 415
 Glucocil 315, 333, 403
 Glucocolat de cobalt 399
 — — cupru 399
 Glicogen 412
 α -Glicol (etandiol) 301, 315, 348
 Glicolipide 417
 Glicoproteide 407
 Glicozurie 295, 413
 Glioxal 315
 Gliptali 350
 Globină 408
 Globuline serice (α , β și γ) 408
 Glucagon 397
 Glucani 415
 Glucide (zaharide, zaharuri) 412
 Gluconat de calciu 292
 Glucoză 412
 Glucozamină (chitozamină) 414
 β -Glucosidază 269
 Glutaminază 269
 Glutation 282
 Glutationreductază 407
 Goepert-Mayer, Maria 120
 Gonadotrofine 341

Goudsmit, S. 90
 Grad de disociație termică 193
 — — dispersie 220
 — — hidroliză 267
 — — ionizare 182, 198
 — — polimerizare 320
 Graham, Thomas 17, 220, 242
 Grăsimi 386
 Grignard, V., compuși 363
 Groapă de potențial 168
 Grup cibotactic 171
 Guaiacol 358
 Guanină 411
 Guano 285
 Guldberg, G. M. 183
 Gume 244
 Gurvici, L. G. 232
 Gutapercă 320
 Gutowski, H. S. 392

II

Hahn, Otto 10, 110, 123
 Hahnium 10, 136
 Halogenoalcan 268
 Hantzsch, A., teoria cromoforică 261
 Hardy-Schulze, regula 233
 Harries, C. 320
 Haworth, W. N. 413
 Haxel, O. 120, 312
 Hausmanită 16
 Heisenberg, Werner, principiu al nedeterminării 98
 Heitler, W. 139
 Heliu 15
 α -Helix 409
 Hem 282, 410
 Hematopoieză 295
 Hematurie 294
 Hemeralopie 328
 Hemină 410
 Hemoclanine (cupruproteide) 407
 Hemoclazie (hemoliză) 216
 Hemocromatoză 297
 Hemoglobină 282, 297
 Hemolizine 216
 Hemosiderină 298
 Hess, G. H., legea 196
 Hess, Victor Francis 119
 Heterocicli pentaatomici 315
 — hexaatomici 315
 Heteroproteide 407
 Heterotrof 288
 Heusler, aliaj ($MnAlCu_{13}$) 134
 Hevea brasiliensis 320
 Hexahidroxibenzen 351, 355
 Hexametilentetraamină (v. urotropină) 364
 Hexapeptidă 407
 Hexestrol 342, 353
 Hexitol 348, 349, 413
 Hexoze 412
 Hibridizare sp (digonală) 147

Hibridizare sp^2 (trigonală) 145
 — sp^3 (tetragonală) 144
 — sp^3d 104
 — s^2p^3d 104
 — sp^3d^2 104
 — s^2p^4d 106
 — $s^2p^3d^2$ 106
 — sp^3d^3 106
 Hidrargir 296
 Hidrargirism 296
 Hidratare a ionilor 197
 Hidrat de aldehidă 362
 — — cetonă 362
 — — cloral 362
 Hidrazină 363, 409
 Hidrazonă 363
 Hidrocarburi alifatiche (alcani) 317
 — aromatice (arene) 317
 — carotenoidice (v. poliene) 316, 324, 325
 — ciclice (ciclani) 317
 Hidrochinonă (v. paradifenol) 351, 355
 Hidroclortiazidă 289
 Hidrocortizon 343
 Hidrofugare 373
 Hidrogen greu (deuteriu) 10
 — supragreu (tritiu) 10
 — ușor (protiu) 10
 Hidrolaze 269
 Hidroliză a sărurilor 265—267
 — enzimatică 269
 Hidrosol 170
 Hidrosuspensie 243
 25-Hidroxicolecalciferol (25-hidroxivitamina D_3) 335
 17-Hidroxicorticosteron (cortizol) 343
 Hidroxihidrochinonă 355
 Hidroxilamina 363
 Hidroxilapatită 277, 285
 Hidroxilază 335
 Hidroxiprolină 402
 Hidruri 129
 Hinchelwood, C. J. 191
 Hiperaldosteronism primar (sindrom Conn) 346
 — secundar 346
 Hiperazotemie 294
 Hipercalcemie 292
 Hiperclorhidrie (hiperaciditate gastrică) 279
 Hiperlglicemie 289, 413
 Hiperkaliemie 290
 Hipernatremie 289, 345
 Hiperparatiroidism 286
 Hiperplazie a glandei paratiroide 293
 Hiperproteinemie 293
 Hipertensiune arterială 346, 396
 Hipertiroidism 280
 Hiperuricemie 289
 Hipervitaminoză A 328
 Hipocalcemie 292
 Hipocloremie 278, 289
 Hipoclorhidrie (hipoaciditate gastrică) 279

Hipoglicemie 113
 Hipokaliemie 289, 345
 Hiponatremie 279, 289
 Hipoparatiroidism 285, 293
 Hipoproteinemie 293
 Hiposideremie 295
 Hipotiroidism 280
 Hipovitaminoză A 328
 Hipovitaminoze 418
 Histazarină (2,3-Dihidroxiantrachinonă) 366
 Histidină 402, 403
 Histiocitoză lipidică (sindrom N i e m a n n - P i c k) 417
 Histone 408
 Hoff, J. H. van't, legile presiunii osmotice 211, 214, 215
 Hofmeister, F. 408
 Holoproteide (v. proteine) 407
 Homeomorfism 16
 Homeostazie ionică 275
 Homeoterm 187
 Hordenină 396
 Hormon adrenocorticotrop (ACTH) 291, 313
 -- androgen 339
 -- corticosuprarenal (corticosteroid) 339, 343
 -- estrogen (folicular) 339
 -- gestagen 339, 342
 -- glicocorticosteroid 339, 343
 -- hipoglicemiant (v. insulină) 296
 -- hipotalamic 406
 -- lactotrop (mamotrop) 343
 -- luteinizant (LH) 343
 -- medulosuprarenal 398
 -- mineralocorticosteroid 339, 343
 -- pancreatic 406
 -- sexual 339
 -- steroidic 339
 Hübl, procedeu 387
 Hückel, Erich 139, 200
 Hund, F., regula 102-103, 139
 Huyghens, Christian, teoria undulatorie a luminii 94

I

Idiol 351
 Imibiție 235
 Imide ciclice 392
 Indicator acido-bazic 258
 -- de adsorbție 258, 263
 -- culoare 258
 -- fluorescență 258, 262
 -- turbidimetric 258, 263
 -- universal 259
 Indice de iod 387
 Ingold, C. K. 154
 Inhibitor de coroziune 204
 Insulină 296
 Interval de viraj 262
 Iod 279

3-Iodtirozină 281
 Iodură de metilen 299
 Ion de amoniu 155, 197
 -- etoxoniu 197
 -- hidroniu 156, 248
 Ioni hidrogenoizi 88, 92
 Ioniu 110
 Ionizare a acizilor slabi și a bazelor slabe 248-253
 Ionofilie 198
 Ionofob 198
 Iperită (gaz muștar) 359
 Iperite azotate 360
 Ivanenko, D. D. 120
 Izomiloză 415
 β-Izoandrosteronă 347
 Izobar 10
 Izobutan 303
 Izociclu 315
 Izoeugenol 358, 359
 Izoleucină 400
 Izomer 303
 Izomerie atropică 309
 -- de catenă (lanț) 303
 -- conformație 310
 -- funcțiune 303
 -- poziție 303
 -- rotație 304
 -- geometrică (cis-trans) 304, 307
 -- optică 304
 Izomorfism 16
 Izonitril 395
 Izopren 316, 317
 Izopropiladrenalină 291, 396
 Izosafrol 358, 359
 Izotermă de absorbție 232
 Izotiple 16
 Izotop 10
 Izotropie 162
 Îngrășămintă chimice 284, 286, 287, 299

J

Jacob, F. și Monod, J. 411
 Jansen, J. D. H. 120
 Javillier, M. 275
 Jolliot-Curie, Irène și Frédéric 122

K

Kablukov, Ivan Alekseevici (ionizare în solvenți polari neapoși) 197
 Kannikova, A. S. 242
 Karrer, P. 325, 330
 Kekulé, August, structura 154
 Keratine 282, 408
 Keratomalacie (keratită xerotică) 329
 Kiloelectronvolt (KeV) 47
 Kolbe, H. 299
 Kohlrausch, F. W. G. 197, 256
 Kossel, Walter 139

Krebs, Hans Adolf, ciclu 374
 Kriřman, M. G. 242
 Krut, H. R. 240
 Kucero, reacția 361
 Kuhn, R. și Karrer, P. 326
 Kurti, N. 175

I.

Lacază 291
 Lactalbumină 408
 γ-Lactame 399
 δ-Lactame 399
 Lactat de calciu 292
 Lactidă 375
 γ-Lactone 378
 δ-Lactone 378
 Lactone macrociclice 379
 Lactoză 412, 415
 Laënnec, ciroză atrofică 296
 Landolt, H. 46
 Langerhans, insule pancreatice 296
 Langevin, Paul 224
 Langmuir, Irving 139, 182, 189, 232
 Lantanide 126
 Laplace, operator 95
 Laser cu gaz 182
 Latex 320
 Laue, Max von 81, 161
 Lavoisier, Antoine Laurent, legea 46
 Le Bel A. și Hoff van't J. H., teoria tetraedrică 290, 304
 Le Chatelier, principiul 191, 216
 Lecitinaze 416
 Lecitine (v. colinfosfolipide) 416
 Legătură axială 312
 — coordinativă (dativă) 155
 — covalentă 139-155
 — de hidrogen 71, 158, 159
 — ecuatorială 312
 — ionică 138-139
 — metalică 160
 — nepolară 148
 — polară 148
 — trilectronică 110
 Legături prin forțe van der Waals 159-160
 Legea acțiunii maselor 183
 — Boyle-Mariotte, 172-174
 — conservării energiei și masei 16
 — constantei compoziției 47
 — crioscopiei 218
 — dezintegrării radioactive 112
 — diluării 199
 — ebulioscopiei 217
 — echivalențelor 49
 — Gay-Lussac 174
 — Henry William 208, 209
 — numerelor proporționale 52-53

Legea periodicității proprietăților elementelor 127
 — presiunilor parțiale (v. Dalton, John) 178, 209
 — proporțiilor multiple (v. Dalton John) 51
 — volumelor constante 54
 — deplasărilor radioactive 114
 Legile electrolizei 203
 — presiunii osmotice 211, 214, 215
 Lehmann, Otto 170
 Lemniscată 139
 Lerner, R. G. 372
 Leucină 400, 403
 Leucinaminopeptidază 409
 Leucopenie 360
 Le Verrier, U. J. J. 127
 Lewis, G. N. 139
 Levizită (clorvinildiclorarsină) 296
 Lichefiere a gazelor 181
 Lichid sincretic 242
 Lichide complet miscibile 209
 — nemiscibile 209
 — parțial miscibile 209
 Licopină 325
 Licopinal 325
 Liesegang, inele 211
 Limfosarcom 360
 Liosol 19
 Lipază 386
 Lipide 415
 Lipocrom 321
 Lipoproteide 407
 Litiază fosfatică 285
 Lizină 401, 403
 Loeb, Jacques 239
 Lomonosov, Mihail Vasilievici 41-46
 London, F. 139
 Loviț, T. E. 210
 Lowry, T. M. 398
 Lugol, Jean, soluție 281
 Lumisterol 335, 348
 Luteină 329
 Lyman, T., seria 78

M

Maclă 164
 Maclare 164
 Macroion polivalent 162, 387
 Magnetită 16
 Magnetizare (v. moment magnetic) 134
 Magnetochimie 42
 Magneton nuclear 90
 — Procopiu-Bohr 91
 — Weiss 91
 Malachită 266
 Maleinimidă 392
 Maltoză 412, 415
 Mangan 297
 Manganism 297

Manitol 351
 Manoză 412
 Mariotte, Edmé 172--173
 Masă plastică 299
 Mayer, Julius Robert von 46
 Mecanică cuantică 94
 Mediu de dispersie 19, 221
 Meitner, Lise 110, 123
 Megaelectronvolt (MeV) 47
 Melamină 367
 Melană 394
 Melasă 378
 Membrană semipermeabilă 17, 211
 Mendeleev, Dmitri Ivanovici 45, 126, 197
 Mentan (metil-izopropilciclohexan) 318, 319
 Mentol 319, 348
 Mercaptoetanol 409
 Mercur (hidrargir) 296
 Mersolați 388
 Mersoli 388
 Metacrezol 353, 355
 Metadifenol (rezorcină) 355
 Metadimetilbenzen (metaxilen) 303
 Metafenilendiamină 391
 Metal 12
 — tranzițional 128
 Metaloproteide 407
 Metanal 314, 365, 366
 Metanol 348
 Metilamină 390
 Metilciclohexan cu metil axial 312
 — — — ecuatorial 312
 Metilfenileter (anizol) 357
 Metilgioxal 365
 Metilheptenonă 325
 1-Metil-7-izopropilfenantren (reten) 319
 Metiloranj (heliantină, oranj III) 262
 Metil-paraizopropilbenzen (v. cimen) 318
 Metionină 282, 400
 Metoda crioscopică 61
 — difracției electronice 94
 — ebulioscopică 61
 — microundelor 372
 Metoxid de sodiu 356
 Mezcalină 396
 Mezoeritritol 305
 Mezoinozitol (myoinozitol, Bios I) 351
 Mezoinozitoltrifosfat 293, 298
 Mezon 119
 Mezotoriu I 110
 — II 110
 Micellu de săpun 387
 Micosterol 331
 Microgram (gamma) 279
 Microlitiază fosfatică 285
 Mielom multiplu 293
 Millikan, R. A. 79
 Mioglobină 297
 Mircen 318
 Mișcare browniană 45, 171
 Mittasch, A., catalizator 190

Mittscherlich, Eilhard Alfred, legea 64
 Mobilitate a ionilor 201
 Model atomic 74—93
 — cvasicristalin de goluri 171
 Mohs, F., scara 166
 Mol de gaz 61
 Molalitate 207
 Molaritate 207
 Moleculă-ion de hidrogen (H_2^+) 139
 Moleculă nepolară 148
 — polară (dipol) 149
 Moment magnetic de spin 90
 — — orbital 90
 — cinetic total 120
 — de dipol 148
 — electric 150
 — magnetic (v. magnetizare) 134
 Monoalcooli (monoli) 348
 Monoaldehide 361
 Monoamine 389
 Monocetone 361
 Monogliceride 386
 Mononucleotide 411
 Monopeptide 392
 Monoterpenoide 316, 318
 Monozaharide 412
 Moseley, Henry Gwyn-Jeffreys, legea 84, 127, 137
 Motor magnetohidrodinamic cu plasmă 182
 Müller, A. și Pipe, S. H. 371
 Mulliken, R. S. 139
 Musconă 368
 Mutarotație (v. anomerie) 413

N

Naftalină 313
 Naftilamine 390
 Naftochinone 366
 Nanometru 75
 Natta, Giulio 324
 Neddermeyer, S. 119
 Neel, punct 136
 Nefelometrie 225—227
 Nefelometru 225—227
 Nefrită 294
 Nemetal 12
 Neovitamină A 328, 348
 Neral (citral-b) 318
 Nernst, W. H. 39, 175, 239
 Nerol 318, 348
 Neroli, ulei de 318
 Nerolină 357
 Nerolina nouă 358
 Neumann, F. și Kopp, H., regula 64
 Neurină 285
 Neutralizare 255
 Neutrin electronic 124
 Neutron 123

Newton, Isaac, teoria corpusculară 94
 Nicolski, B. P. 230
 Nitrili 391, 393
 Nitrobacter 284
 Nitrocalcar 284
 Nitrofosfat 287
 Nitrosomonas 284
 Nobel, Alfred 350
 Noddack, Ida și Walther 127
 Nod reticular 162
 Nollet Jean-Antoine 212
 Noradrenalină (arterenol) 291, 396
 Normalitate 43, 207
 Nestoc 283
 Novocaină (procaină) 390, 404
 Nucleoproteide 407, 411
 Nucleu atomic 45, 107
 Număr cuantic de spin 89, 120
 — — magnetic 89, 91, 120
 — — principal 89, 120
 — — secundar (azimutal) 89
 — de coordinație (n.c) 164
 — — oxidare 33
 Numere cuantice 89, 120
 — „magice” 120
 Nylon 393

O

Occhialini, G. 119
 Ocimen 318
 Oleofil 244
 Ocitonină 343
 Oligoelement 191, 275
 Oligopeptide 392, 406
 Oligozaharide 412, 415
 Oligurie 294
 Opal 224
 Opalescență 224
 Oparin, I. A. 241, 242
 Orbital atomic 96—97
 — — hibridizat 104, 144
 — — molecular comun 154
 — — de antilegătură 142
 — — — legătură 142
 Ordin de reacție 186
 Organosol 222
 Organosuspensie 243
 Orlon (v. melană) 394
 Ornitină 401
 Ortobenzochinonă 361, 366
 Ortobromfenol 353
 Ortoclorfenol 353
 Ortocrezol 353, 355
 Ortodifenol 366
 Ortodimetilbenzen (ortoxilen) 303
 Ortobenilendiamină 391
 Ortonitrofenol 353
 Ortotoluensulfoclorură 392
 Ortotoluensulfonamidă 392
 Osmiu 129

Osmometru Dutrochet 212
 — Pfeffer 213
 Osmoreglare 216
 Osmoză 211
 Osteită fibroasă 285
 Osteoclast 285, 293
 Osteogeneză 293
 Osteoliză 293
 Osteomalacie 285, 286
 Ostwald, Wilhelm 187, 199, 258
 — Wolfgang 19
 Ovalbumină 408
 Ovoverdină 331
 Oxidicianură de mercur 296
 Oxidaze 410
 Oxigen 282
 Oxigenoterapie 281
 Oxihemoglobină 282, 410
 Oxima ciclohexanonei 393
 Ozonidă 320
 Ozonoliză a cauciucului natural 320

P

Parabenzochinonă 361, 366
 Parabromfenol 351
 Paracetaldehidă 367
 Paracian 394
 Paraclorfenol 353
 Paracrezol 353, 355
 Paradifenol 351, 366
 Paradimetilbenzen (paraxilen) 303
 Paradontoză 328
 Parafenilendiamină 391
 Paraformaldehidă 366
 Paramagnetism 131
 Paranitrofenol 353
 Parathormon 285, 292, 406
 Parkinsonism 297
 Paschen, F., seria 77
 Pasteur, L. 304
 Pauling, Linus 104, 139, 140, 155, 159, 160, 161, 191
 Pauli Wolfgang, principiu de exclu-
 ziune 93, 102
 Pehblendă 109
 Pentahidroxibenzen 355
 Pentan 300
 Pentitoli 348, 349, 351
 Pentoze 412
 Pepsină (pepsinază) 279, 408, 409
 Pepsinogen 279
 Peptidază 279
 Peptide 392, 406
 Peptizare 222
 Perhidrocaroten 325
 Perhidrolicopină 325
 Perlon L (capron, relon) 393
 Peroxidaze 297, 410
 Perrin, Jean 172, 224, 227
 pH 257
 pOH 257

Pesticide (insecto-fungicide) 247, 299
 Petit, A. Th. 63
 Petrochimie 316
 Petrol brut (îtlei) 316
 Pfeffer, W. P. F. 212
 Pfund, A., seria 78
 Pilă de gaz 41
 — redox 39
 α -Pinen 319
 β -Pinen 319
 Pion 119
 Pirimidină 411
 Pirocatehină 355
 Pirogalol 355
 Planck, Max 78, 86
 Plasmă 182
 — sanguină 216, 276
 Plasmatron (cuțit electric) 182
 Plasmoliză celulară 215
 Plasticitatea metalelor 161
 Plumb 294
 Plumbism (saturnism) 294
 Poichiloterm 186
 Polanyi, M. 232
 Polarimetrie 43
 Pollalcooli (polloli) 349, 350
 Poliene (v. hidrocarburi carotenoidice) 316
 Polifenoloxidază 295
 Poliglucan 415
 Polizopren 320
 Polimetacrilat de metil (plexiglass) 374
 Polipeptide 406
 Pollurie 289, 413
 Polizaharide 412, 414
 Poloniu 109
 Potențial electrocromic 229
 — standard 41
 Potențiometrie 44
 Pozitron 119
 Prag de coagulare 233
 Precalciferol 335
 Precesia a periheliului 92
 Precipitat (coagulat) 234
 Pregnan 343
 Δ_4 -Pregnen-21-ol-3,20-dionă 343
 Prelog, V. și Stoll, A., sinteza 368
 Presiune critică 180
 — de difuziune 210
 — de difuzie 211
 — hidrostatică 212
 — osmotică 212
 Probabilitate termodinamică (W) 73
 Procopiu, Ștefan 91
 Produs ionic al apei (constantă de auto-
 protoliză, K_w) 252
 Proces de ionizare 261
 Prolină 401
 Promețiu 9
 Promotor (activator) 324
 Propan 314
 Propanal 303, 314
 Propanonă 314, 365

Propantriol (v. glicerol sau glicerină) 348, 349
 Propionat de testosteronă 341
 Propionitril 394
 Protactiniu 110
 Protamină 282
 Protargol 243
 Proteide 405, 407
 Proteine 405
 Protide 405
 Protii 10, 107
 Protoporfirină 410, 411
 Proust Joseph Louis 47—48
 Provitamină D_2 (precalciferol) 335
 Provitamine A 327
 Punct de echivalență 255
 — izoelectric 237, 403
 — triplu al apei 20
 Purine 299
 Putere de coagulare 233

R

Radioactivitate artificială 122
 — naturală 109
 Radiocarbon 125
 Radiochimie 42
 Radiodiagnosticare 125
 Radioelement 122
 Radiografie 85
 Radiiod 125
 Radiiodocaptare 280
 Radioizotop 122, 125
 Radiometrie 44
 Radioscopie 85
 Radiosodiu 123
 Radioterapie 85
 Radiotoriu 118
 Rادی 109
 Radiumterapie 125
 Raman, C. V. 43
 Ramsay, William 171
 Randament cuantic 382
 Raoult, F. M., legea 216
 Raport de tamponare 264
 Rast, K., procedeu 219
 Raticid 299
 Raze alfa 110—111
 — atomice 130—131
 — beta 110—111
 — cosmice 119
 — gamma 110—111
 — ionice 130—131
 — Roentgen (X) 80
 — uranice (Becquerel) 109
 Reacție bimoleculară 24, 185
 — catalizată 24
 — de adiție 24, 26
 — — autooxidare-autoreducere 27, 34—35
 — — autoprotoliză a apei 252

- Reacție de complexare 24, 28
 — — condensare 24, 27
 — — diazotare 24, 28
 — — dismutație (disproporționare) 24, 27
 — — electrod (primară) 29, 201
 — — hidrogenare 190
 — — hidroliză 24, 27
 — — neutralizare 24, 27
 — — oxidare 29, 190
 — — — anodică 30, 201
 — — polimerizare 190
 — — precipitare 24, 28
 — — reducere 29
 — — — catodică 29, 201
 — — substituție 24
 — — endotermă 24, 193
 — — endoergică (endergonică) 287
 — — exotermă 24, 193
 — — fotochimică 24, 191
 — — monomoleculară 24, 111, 185
 — — protolitică 253
 — — redox interatomică 34
 — — — intermoleculară 34
 — — — intramoleculară 34, 35
 — — — în mediu acid 36
 — — — — bazic 37
 — — — — neutru 38
 — — reversibilă 27
 — — secundară 30, 201
 — — trimoleculară 24, 186
 Rebinder, P. A. 244
 Refractometrie 43
 Regnault, Henri Victor 177
 Regres de ionizare 261
 Regula covalenței maxime 140
 — fazelor 19
 — semnului sarcinii electrice 233
 Relon 393
 Renină 346
 Retinol (v. vitamină A₁) 327, 348
 Rețea adamantină 165
 — atomică 162, 164, 165
 — heterodesmică 166
 — homodesmică 165
 — ionică 162, 164
 — metalică 162, 164, 167
 — moleculară 162, 164, 167
 Rezonanță 155—158, 372, 392
 Rezorcină 355
 rH 41
 D(-) Riboză 411
 D(-) Ribuloză 412
 Richter, J. B. 44, 53, 65
 Robinson, F. N. H. 175
 Rodoxantină 330
 Roentgen, Wilhelm Conrad 80
 Roentgen, unitate 83
 Roentgendiagnosticare 85
 Roentgenoterapie 85
 Roghinski, S. Z. 189, 191
 Roșu de Congo (Congorot) 236
 Russel, A. 114
 Ruteniu 129
 Rutherford, unitate 115
 Rutherford, Ernest 45, 74, 110, 111
 Ruzicka, L. 340
 Rydberg, constantă 77, 84, 88
 Rydberg-Ritz, principiul de combinație 77
 S
 Saccharomyces cerevisiae 24, 296
 Sachse, H. 311
 Safrol 358, 359
 Salpetru de Chile 284
 — — Norvegia 284
 Saluretic 289
 Saponină 216, 334
 Săpun 247, 386
 Sare iodată 280
 Saturație magnetică 135
 Saturnism (plumbism) 294
 Scară Baumé 207
 — Kelvin (termodinamică) 175
 Scherrer, P. 171
 Schiff, baze 364
 Schorlemmer, K. 299
 Schrödinger, Erwin, ecuația de undă 95—96
 Sciloinozitol 352
 Scintigrafie 125, 280
 Scintigramă 126, 280
 Scintilator (fosfor) 116
 Scintilație 116
 Scleroproteine 282, 407
 Scorbut (avitaminoză C) 420
 Seaborg, G. T. 126
 Sedimentare-decantare 20
 Segre, Emilio 127
 Seignette, sare 365
 Semiacetal 362
 Semicarbazidă 364
 Semicarbazonă 364
 Semimetal 12
 Semionov, N. N. 191
 Sensibilizator fotochimic 287
 Seralbumină 408
 Seria actiniului 116—117
 — activității metalelor 30
 — neptuniului 116
 — toriului 116, 118
 — uraniului 116, 118
 Serie liotropă 234
 — spectrală 76
 Serii de elemente radioactive 116
 Serină 400, 403
 Sarinfosfolipide 415, 416
 Serotonină 396, 397
 Sesquiterpenoide 316, 319
 Sferoproteine 408
 Sflingomieline 350, 417

- Sfingozină 349, 350, 396
 Siderofilină (transferină) 298
 Sideroză 297
 Sidgwick, N. V., regula covalenței maxime 141
 Sifon 20
 Sifonare 20
 Silicagel 230
 Siliciu 288
 Silicoză 288
 Simon, F. E. 175
 Sinerțializare 17
 Sinereză 242
 Sistem coloidal 19, 170, 220
 - cristalografic 162
 - eterogen invariant 20
 - — univariant 19
 - omogen divariant 19
 - semicoloidal 247
 - tampon 264—265
 Sitosterol 331
 Slater, J. C. 104, 139
 Smoluchowski, Marian 171, 224
 Soddy, F. 114
 Sodiu 289
 Sol hidrofil 170
 - hidrofob 170
 - liofil (reversibil) 170, 234
 - liofob 170
 - solid 247
 Solubilitate 206
 Soluție coloidală 170, 220
 - concentrată 206
 - diluată 206
 - echimoleculară 215
 - hipertonică 215
 - hipotonică 215
 - izosmotică (izotonică) 215, 216
 - Lugol (iod-iodurată) 281
 - molală 207
 - molară 207
 - normală 207
 - saturată 206
 - suprasaturată 210
 - tampon 264
 Solvat 205
 Solvatare 205
 Solvent nepolar (ionofob) 198
 - polar (ionofil) 198
 Sommerfeld, Arnold, rozetă 42
 Sorbant 230
 Sorbat 230
 Sorbitol 351
 Sørensen, S. 257
 Spectru molecular (de benzi) 76
 - optic 75, 131
 Spectrofotograf de masă 55, 108
 Spectrofotometrie 43
 - de masă 44, 55
 - — microunde 43
 - — rezonanță electronică de spin (RES) 43, 44
 Spectrofotometrie de rezonanță magnetică nucleară (RMN) 44, 392
 - în infraroșu 43
 - — ultraviolet și vizibil 43
 Spectrometru de masă 65
 Spectroscop 75
 Spin electronic 90
 - nuclear 120
 Spintariscope 280
 Spiran 306
 Spöhr, D. A. 175
 Sqalen 319
 Stabilizator pelicologen 244
 Stare amorfă 162
 - coloidală 220—247
 - cristalină 162
 - gazoasă 172—182
 - lichidă 171
 - mezomorfă 169
 - nematică 169
 - smectică 169
 - solidă 161—169
 - de antilegătură 143
 - — legătură 143
 - — oxidare (v. număr de oxidare) 33
 Stark, J., efect 91
 Stass, Jean Servais, scară 57
 Steran (ciclopentanperhidrofenantren) 331
 Steranabol (fenilpropionat de testosteronă) 341
 Stereochimie 299
 Stereoizomerie 303
 Steroid 314, 316, 331, 348
 Sterol 320
 Stieglitz, J., teoria cromoforoionică 261
 Stigmasterol 331, 333, 348
 Stiren 323
 Stockes, G. G. 80
 Stoechiometrie 65
 Stolz, F. 397
 Stoney, G. J. 80
 Stonner, regula 93
 Stop cardiac 290
 Strassmann, Fritz 10, 123
 Strat dublu electric 228
 Stromă 240
 Structură canonică (limită) 143, 153
 - chinoidă 366
 - mezomeră 153
 Sublimat corosiv 296
 Suboxid de carbon 299
 Substanță diamagnetică 23
 - feromagnetică 23
 - izomorfă 16
 - paramagnetică 23
 Substituție dublă 26
 - izomorfă 17
 - simplă 26
 Succinimidă 392

Suess, H. 120
 Sulfat de amoniu 284
 — — magneziu 292
 Sulfonă 360
 Sulfoxid 360
 Superfosfat amonizat 286
 — concentrat 286
 — simplu 286
 Suprahelix 409
 Suprasterol 336
 Susceptibilitate magnetică specifică 134
 — paramagnetică 135
 Suspensie 221, 243
 Suspensoid (coloid micelar) 170, 235
 Svedberg, Theodor 21, 172
 Svedberg, constantă de sedimentare 21
 Szent-György, A. și Szalay, A. 222

S

Știință de graniță 42

T

Tahisterol 335, 348
 Tampon termic 276
 Taurină 333
 Tautomer 352
 Tautomerie ceto-enolică 352
 Tautomerizare 352
 Taylor, J. B., teoria 189
 Tehnețiu 9, 127
 Temperatură absolută 175
 — critică 171, 180
 Tensiune superficială (γ) 229
 Teobromină 299
 Teoria atomo-moleculară 44
 — centrelor active 189
 — disociației electrolitice 196
 — dualistă (electrochimică) 56
 — electrolitilor tari 200
 — electronică a covalenței 139
 — golurilor 171
 — hibridizării 104
 — mecanic-cuantică a covalenței 139
 — rezonanței 155
 — tetraedrică a atomului de carbon 299
 — transferului de protoni 253
 Termochimie 42
 Termometru geologic 316
 Termoreglare 276
 Terpenoid 316, 317
 Testosteronă 341
 Tetraetilplumb 294
 Tetrahidroxibenzen 355
 3,5,3',5'-Tetraiodtironină 281, 402
 Tetritol (v. butantetrol, eritritol) 305, 348, 349
 Tetroze 412
 Thomson, J. J. 45

Thomson, William (Lord Kelvin) 175
 Thiospirillum 282
 Tiaminpirofosfat (cocarboxilază) 285
 Timină 411
 Timol 353
 Timp de înjumătățire (τ) 112—113
 Tioeter 322, 358
 Tiramină 396
 Tireoglobulină 281, 358, 408
 Tiroxină (v. 3,5,3',5-Tetraiodtironină) 358
 Tirozină 400, 403
 Tiscenko, reacția 364, 365
 Titru al unei soluții 208
 Tixotropie 240
 Tocoferol (v. vitamine E) 418
 Tollens, reacția 365, 415
 Toluene 353, 392
 Toluidine 390
 Topire-solidificare 24
 Toxisterol 336
 Transaminaze 420
 Trans-decalină 313
 Trans-dicloretilenă 308
 Transferină (siderofilină) 298
 Transfosforilare 286
 Transuranian 9, 126
 Traube, M., membrană semipermeabilă artificială 212
 Treaptă geotermică 316
 — de oxidare (v. număr de oxidare) 33
 — — ionizare 248
 Trehaloză 415
 Treonină 400
 Triacetat de aluminiu 373
 Triazotat de glicerină 350
 2,4,6-Tribromfenol 353
 Tributirină 386
 2,4,6-Triclorfenol 353
 Triclantriamidă (v. melamină) 367
 Triere magnetică 15, 23
 Trifenol 355
 3,5,3'-Triiodtironină 281, 402
 Trimetilamină 390
 2,4,6-Trinitrofenol (v. acid picric) 353
 Trioleină 386
 Trioximetilen 299, 366
 Trioze 412
 Tripalmitină 386
 Tripeptide 406
 Tripoli (kieselgur) 288
 Tripsină 409
 Triptofan 397, 402, 403
 Tristearină 386
 Triterpenoide 316, 319
 Tritiu 10, 107
 Triton 10, 107
 Trizaharide 412, 414
 Trombină 293
 Trommer, reacția 365
 Trompă de apă 22
 Troposferă 284

Tub cu catod rece 182
 — fluorescent 182
 Tuf vulcanic 230
 Turgescență (unflare) 215
 Twist-form (formă răsucită) 312

T

Țesut osteoid 285
 Țiței (petrol brut) 316
 Țvet, M. S. 230

U

Ufrix 289
 Uhlenbeck, G. E. 90
 Ulei de bergamot 318
 — — terebentină 319
 — — trandafir 318
 — nescicativ 387
 — semiscicativ 387
 — cicativ 387
 Ullmann, F., metoda 356
 Ultrafiltrare 223
 Ultrafiltre 223
 Unitate carbon (uma) 57
 — oxigen 57
 Unverdorben, O. 390
 Uracil 411
 Uranide 126
 Urcare molală a punctului de fierbere
 (constantă ebullioscopică) 218
 Urează 269
 Uree 284, 315, 384
 Uretan 384
 Urografie 85
 Urotropină 299

V

Valență 128
 — electrochimică (v. număr de oxidare)
 33
 — metalică 161
 — stoechiometrică 49
 δ -Valerolactonă 378
 Valină (acid α -aminoizovalerianic) 400
 Van der Waals, ecuația 179—181
 Vanilină 358
 Van't Hoff, J. H., legea 215
 Variație 19
 Vasopresină 406
 Velluz, L. 335
 Veratrol 358
 Verde malachit 368
 Vernadski, V. I. 274
 Villard, P. 110
 Violaxantină 329, 330
 Viraj 43
 Visj, procedeu 387
 Vitaliști 42

Vitamină A₁ 327
 — A₂ 328
 — B₁ 419
 — B₂ 419
 — B₆ 420
 — B₁₂ (v. ciancobalamină) 298, 420
 — C 297
 — D₂ 335, 348
 — D₃ 335, 336
 — D₄ 336, 348
 — D₅ 336, 348
 — D₆ 336, 348
 — D₇ („cetona 250_s”) 336
 — E 418
 — K₁ 418
 — PP 420

Vitamine A 327, 348
 — D 293, 335, 348
 — E 418
 — K 418
 — hidrosolubile 418
 — liposolubile 418

Viteline 410

Viteză de cristalizare 206
 — — dezintegrare radioactivă 111
 — — difuziune 210
 — — diluare 211
 — — dizolvare 206
 — — reacție 184

Vlădescu, Radu 296
 Volkenstein, F. F. 191
 Voltmetru (electrolizor) 201
 Volum critic 180
 — molar 61
 Vulcanizare 322
 Vulf, I. V. 82

W

Waage, P. 183
 Watson, S. D. și Crick, F. H. C. 412
 Weiss, magneton 91
 Wenzel, Ch. Fr. 53
 Wheeler, J. A. 123
 Wieland, H. 334
 Williamson, A., metoda 356, 357
 Willstätter, R. 319
 Williams, G. 320
 Wilson, C. T. R., cameră cu ceață 115
 Windauss, A. 335
 Winkler, C. A. 127
 Wöhler, Fr. 42, 299, 384
 Wollaston, W. H. 44

X

Xantină 299
 Xantofilă 324, 329
 Xantoză 329
 Xeromă 328
 Xileni 303
 Xilitol 351

D(+) Xiloză 412
L(-) Xiluloză 412
X-terapie (v. radioterapie) 85

Y

Y u k a w a, H i d e k i 119

Z

Zaharină 392
Zaharoză 412, 415
Zeaxantină 329, 330, 349

Z e c h m e i s t e r, L. 325
Z e e m a n, P i e t e r, efect 91
Z e i s e l, metodă 356
Z e l i n s k i, N. D. mască antigaz 230
Zeolit 230
Zephirol 388
Z i e g l e r - N a t t a, catalizatori 324
Zimază 24
Zimosterol 331
Zinc 296
Z i n i n, N. N. 299
Zooporfirină 316
Zoosterol 331
Z s i g m o n d y, R. A. 242

*Plan editură 5 360. Tiraj 9 880 ex legate 1/1 plnză.
Coli de tipar 27,75. Bun de tipar 21. IV. 1975.
Apărut 1975.*



C. 511 — I. P. „INFORMAȚIA”
Str. Brezoianu Nr. 23—25
București

